

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بغداد / كلية العلوم
قسم الكيمياء

الدينمية الحرارية
THERMODYNAMICS

تاليف

الاستاذ
الدكتور باسل هاشم الصدر

الاستاذ
الدكتور سلمان رشيد سلمان

الاستاذ
الدكتور خالد عيسى العاني

الاستاذ
الدكتور حمزة عبد الحسين

بسم الله الرحمن الرحيم

المقدمة :

الحمد لله والصلاة والسلام على سيدنا محمد (ص) وعلى آله وصحبه اجمعين. مما لاشك فيه ان اللغة العربية لغة حية قادرة على استيعاب ومواكبة التطور العلمي الحديث والاسهام الفاعل في بناء الحضارة الانسانية فضلاً عن كونها ركناً اساساً من مقومات الشخصية العربية الفذة.

لقد قمنا وبعون الله بتأليف كتاب في الدينمية الحرارية (Thermodynamics) ليكون كتاباً منهجياً في مادة الكيمياء الفيزيائية لطلبة الكيمياء في كلية العلوم ووفق المفردات المقررة. وقد اعتمدنا، قدر الامكان، عند تأليفنا هذا الكتاب المصطلحات العلمية المعربة والمقرة من قبل المجمع العلمي العراقي.

هذا ونود تقديم الكتاب الى طلبتنا والى الدراسين لعلم الكيمياء. آملين ان يكون لهم عوناً لتخطي مسيرتهم العلمية، والى الزملاء الكيميائيين آملين ان يكون لهم خير مصدراً في هذا الحقل. ونرجو ان نكون قد اضفنا هذا الكتاب الى مكتبتنا العربية، آملين اننا قد وفقنا في ذلك وادينا واجباً وطنياً. وبهذه المناسبة نشكر زملينا الدكتور محسن البيرماني الذي بذل جهداً في مراجعة هذا الكتاب ولاقتراحاته وملاحظاته البناءة والتي ادت الى اظهاره بشكلة الحالي.

ومن الله التوفيق.

المؤلفون

الفهرست

الفصل	الموضوع	الصفحة

الفصل الأول

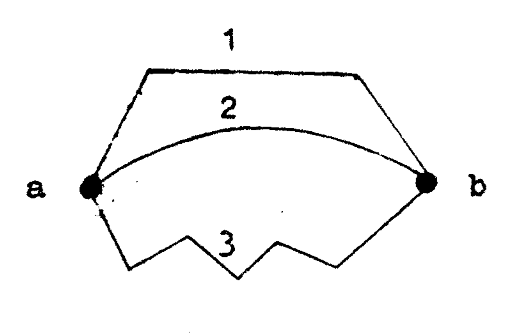
الدينمية الحرارية (Thermodynamics)

1-1 طبيعة الدينمية الحرارية (Nature of Thermodynamics)

الدينمية الحرارية هي فرع من فروع الفيزياء يبحث في تحول الطاقة الحرارية الى طاقة ميكانيكية (شغل) وبالعكس. وبما ان جميع التحولات الفيزيائية والكيميائية تصاحبها تغيرات طاقية، لذا فأنه من الممكن، كذلك، تعريف الدينمية الحرارية بأنه ذلك العلم الذي يكون محور دراسته التغيرات الطاقية التي تصاحب هذه التحولات الفيزيائية والكيميائية. والدينمية الحرارية علم عام في تطبيقاته بسبب قوانينه (القانون الصفر، القانون الاول، القانون الثاني، والقانون الثالث) التي تتحكم بالتحولات التي تحدث بين الطاقة الحرارية وباقي اشكال الطاقة.

من الممكن اعتمادا على هذه القوانين معالجة العديد من المسائل المختلفة، فمثلا يمكن التكهن عن امكانية حدوث تغيرات كيميائية أو فيزيائية أم لا. الا انه من المهم أن نتذكر ان الاستنتاج الوحيد التي يمكن ان توفره دراسة الدينمية الحرارية لتفاعل كيميائي هو امكانية او استحالة حدوث التفاعل اضافة الى تحديد المواد المتفاعلة والناتجة التي تعين موقع التوازن (Equilibrium) للتفاعل تحت ظروف معينة. في حين ان الاجابة عن الزمن المستغرق لاتمام التفاعل او الزمن اللازم للوصول الى حالة التوازن او عن آلية (Mechanism) التفاعل لايمكن الحصول عليها من دراسة الدينمية الحرارية للتفاعل. لكن الدراسة الحركية للتفاعل يمكن ان توفر الاجوبة المناسبة لمثل هذه الاسئلة.

يظهر مما تقدم ان اهتمام ودراسة الدينمية الحرارية، لتغير كيميائي أو فيزيائي، ينصب على الحالتين الابتدائية والنهائية للمادة، المواد المتفاعلة والناتجة في حالة تفاعل كيميائي، بغض النظر عن الخطوات التي تتخلل عملية التحول بين هاتين الحالتين أو الزمن المستغرق. ولتوضيح ذلك نأخذ، على سبيل المثال، تغيرا، فيزيائيا أو كيميائيا، تعانيه مادة معينة لنطلق عليها المنظومة (System) فيحولها من حالتها الابتدائية (a) الى حالتها النهائية (b). يمكن لهذا التحول ان يتم وفق أي من المسالك (1) أو (2) أو (3) المبينة في الشكل (١ — ١). يلاحظ من الشكل (١ — ١) ان التحول من (a) الى (b) يمكن ان يتم بثلاث خطوات اذا اتبع المسلك (١) أو بخطوة واحدة وفق المسلك (2) أو بست خطوات اذا كان المسلك (3) هو المتبع. في الحقيقة، تبعاً للدينمية الحرارية، ان التغير الذي يحصل في خواص الدينمية الحرارية للمظومة عند تحولها من حالتها الابتدائية (a) الى حالتها النهائية (b) يكون نفسه بغض النظر عن المسلك الذي سلكته المنظومة لاجل انجاز ذلك التحول.



الشكل (1-1)

من الامور الاخرى التي يجب الاطلاع عليها ومعرفتها هي ان تعامل الدينمية الحرارية يكون فقط مع الصفات العيانية (Macroscopic properties) للمادة، أي الصفات الواضحة للعيان والتي يمكن قياسها عمليا كدرجة الحرارة والضغوط والحجم والمكونات وثابت التوازن والاذابة وغيرها. ومهمة الدينمية الحرارية هي توفير العلاقات بين هذه الصفات العيانية بصورة منتظمة ومنهجية يمكن اشتقاقها من

قوانينه وبذا تبسط عملية فهم الظواهر الفيزيائية بدلالة صفات كيميائية. هذا وان الدينمية الحرارية، لاتأخذ بعين الاعتبار الطبيعة الجزيئية للمادة، لذلك نرى ان معظم المناقشات بصورة عامة تخلو من استخدام اية نظرية من نظريات التركيب الجزيئي أو افتراض حول طبيعة الجزيئات للمادة. ولو انه يستعان في بعض الاحيان بذلك لاجل تبسيط فهم الظواهر الفيزيائية بدلالة الصفات الجزيئية.

2-1 بعض الاصطلاحات الاساسية والتعاريف
Some basic convensions and definitions

منظومة الدينمية الحرارية (Thermodynamic System): تعني منظومة الدينمية الحرارية ذلك الجزء من الكون، الخاضع للدراسة التجريبية، والمتكون عادة من كمية او كميات محددة عادة او مواد معينة، وتفصله عن باقي اجزاء الكون [التي يطلق عليها المحيط (Surroundings)] حدود **(Boundaries) قد تكون** حقيقية أو وهمية يتم عبرها انتقال الطاقة أو اختفاء الشغل. في اكثر الحالات يمكن تحديد هذه الحدود. فعلى سبيل المثال عند دراسة تغير حجم غاز مع الضغط، بثبوت درجة الحرارة، داخل اناء معدني فأن جدران الاناء هذا تمثل الحدود التي تفصل الغاز (المنظومة) عن محيطه وان التغير الحاصل في الحجم يعين بواسطة صفات الغاز فقط دون حجم الاناء الذي يحتويه بأعتباره صلدا غير مرن. بينما اذا كان الاناء مصنوعا من مادة مطاطية فأن حجمه، في هذه الحالة، سوف يتغير مع تغير حجم الغاز، وعليه فأن التغير الحاصل في الحجم هو نتيجة تغير حجم الغاز وحجم الاناء ولذلك يعين بواسطة صفات الغاز وصفات مرونة المادة المطاطية المصنوع منها الاناء. ففي هذه الحالة يطلق على الغاز والاناء بالمنظومة، أي ان الاناء يصبح جزءا من المنظومة.

قد تكون المنظومة متجانسة (كالغاز أو السائل أو الصلب او محلول بأحد الاطوار) او غير متجانسة اى متكونة من اكثر من طور واحد تفصلها حدود سطحية ثابتة (مثل منظومة من سائل وبخاره). ومن الامور المهمة في الدينمية الحرارية هو التأثير المتبادل (interaction) بين المنظومة ومحيطها. لذا فأن هناك انواع مختلفة من المنظومات فمنها من تسمح بتبادل كلا من المادة والطاقة مع محيطها

وتعرف عندئذ بالمنظومة المفتوحة (Open System) ومنها من لاتسمح بمثل هذا التبادل ويطلق عليها بالمنظومة المعزولة (Isolated System). في حين ان المنظومة التي تسمح بأنتقال الطاقة من والى المحيط ولا تسمح بانتقال المادة تعرف بالمنظومة المغلقة (Closed System).

3-1 حالة المنظومة ومتغيرات الحالة
System state and State Variables

كما ذكرنا سابقا ان اهتمام الدينمية الحرارية ينحصر بالصفات العيانية للمادة، لذا من الممكن وصف حالة المنظومة بصورة تامة بدلالة بعض الكميات العيانية التي تعرف بمتغيرات الحالة (State Variables) أو دوال الحالة (State functions) بسبب ان قيمها تعتمد فقط على ظرف او حالة المنظومة الدينمية الحرارية. ومتغيرات الحالة هي متغيرات مستقلة (Independent variables) تعبر فقط عن قسم من صفات المنظومة في حالة معينة، وان العلاقة بين المتغيرات المعتمدة احداها على الاخرى (Dependent variables) والمتغيرات المستقلة لنفس الحالة تحدد بواسطة معادلة الحالة (State Equation). فمثلا ان الضغط والحجم ودرجة الحرارة هي من متغيرات حالة وان اى اثنتان منها يمكن ان تعطي وصفا تاما للحالة الدينمية الحرارية لكمية معينة من غاز وذلك باستخدام المعادلة العامة للغازات المثالية ($Pv = nRT$). وتعطي هذه المعادلة العلاقة بين متغيرات الحالة (P و V و T) ومن هنا عرفت بمعادلة الحالة العامة للغازات المثالية. فلو كان لدينا مولا واحدا من غاز مثالي وحددت قيمة ضغطه (P) ودرجة حرارته (T) فأن مقدار حجمه (V) سيكون ثابتا ويمكن حسابه من المعادلة العامة للغازات المثالية. من هنا نرى ان تحديد قيم كل من عدد المولات ودرجة الحرارة والحجم والضغط قد اسهم في تحديد الحالة الدينمية الحرارية للغاز المثالي وان اي تغير في قيم هذه المتغيرات سيؤدي الى تغيير الحالة الدينمية الحرارية له. فالطاقة، مثلا، تمثل دالة حالة ويمكن حساب قيمتها الثابتة من قيمتي الضغط ودرجة الحرارة. اضافة الى الخاصية المذكورة اعلاه لدوال الحالة، فان التغير الذي يطرأ على دالة الحالة نتيجة تغير حالة المنظومة يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية لها وليس على الاسلوب الذي انجز به التغيير، وهذه كما مبينه اعلاه تمثل احدى خصائص الدينمية الحرارية.

ان الحالات التي تتعامل معها الدينمية الحرارية هي فقط حالات التوازن (Equilibrium States) التي تكون فيها قيم متغيرات الحالة منتظمة لاتتغير مع الزمان والمكان. وهذا يتطلب ان تكون الصفات الميكانيكية للمنظومة ثابتة ومنتظمة، اي ان جميع القوى العاملة على المنظومة او من خلالها تكون في حالة توازن، وهي تمثل حالة توازن ميكانيكي (Mechanical Equilibrium) للمنظومة. اضافة الى ذلك فأن التركيب الكيميائي (Chemical Composition) للمنظومة اذا كانت مكونة من اكثر من مادة واحدة، يجب ان يكون منتظما لايتغير مع الزمن، اي ان المنظومة يجب ان تكون في حالة توازن كيميائي (Chemical Equilibrium). واخيراً يجب ان تكون المنظومة في حالة توازن حراري (Thermal Equilibrium)، اي يجب ان تكون درجة الحرارة منتظمة خلالها ككل ومساوية الى درجة حرارة المحيط هذا لأن اي اختلاف في درجتي حرارة المنظومة والمحيط سيؤدي الى انتقال في الطاقة الحرارية التي هي احدى متغيرات الحالة وان قيمتها ستصبح غير ثابتة مع الزمن وهذا مايجعل المنظومة في حالة عدم التوازن.

4-1 انواع الخواص الفيزيائية للمنظومة

Types of physical properties of the System

هناك نوعان رئيسان من الخواص الفيزيائية للمنظومة وهما خواص الشدة (Intensive properties) وخواص الاتساع (Extensive properties)، وكلاهما من المتغيرات التي تتردد في الدينمية الحرارية. فخواص الشدة لاتعتمد على مقدار المادة، أو المواد، الموجودة في المنظومة، التي هي تحت الدراسة، كدرجة الحرارة والتركيز والضغط واللزوجة والكثافة ومعامل الانكسار والسعة الحرارية المولارية (Molar heat capacity). بينما تعتمد قيم خواص الاتساع على كمية المادة في المنظومة كالسعة الحرارية والحجم والكتلة. تستخدم عادة درجة الحرارة والضغط كمتغيرات لتشخيص حالة المنظومة وذلك لكونهما من خواص الشده. من الممكن ان تصبح احدى خواص الاتساع خصيصة شدة. فمثلا الكتلة والحجم اللذان هما من خواص الاتساع فأن حاصل قسمتهما يعطي الكثافة التي هي خصيصة شدة. الذي حدث

هو تحديد وحدة كمية المادة فالكثافة وحدتها الكتلة في وحدة الحجوم. في بعض الاحيان يمكن لخصيصة ان تكون لاشدة ولا اتساع، ومثال على ذلك الجذر التربيعي للحجم.

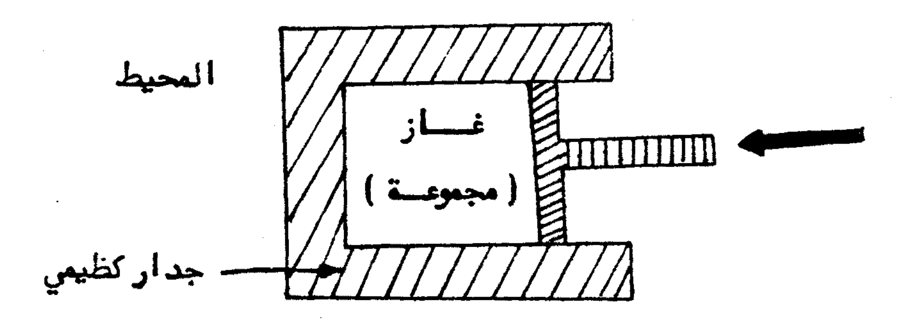
5-1 عمليات الدينمية الحرارية المختلفة
The Various Thermodynamic Processes

تشمل هذه الفقرة مختلف العمليات التي تطرأ على المنظومة فتسبب تغيرا في حالتها تحت مختلف الظروف. والعمليات بصورة عامة، اما عمليات طبيعية (Natural processes) او غير طبيعية (Unnatural processes). فالعملية التي تحدث بصورة طبيعية من دون اى اجبار لحدوثها تعرف بالعملية الطبيعية، في حين يعرف معكوسها بالعملية غير الطبيعية. اما اذا استخدمت قوى لاحداث عملية غير طبيعية فأنها تصبح في هذه الحالة عملية طبيعية. ومثال لعملية طبيعية هو سقوط مياه الشلالات من اعلى الى اسفل، في حين ان معكوسها، وهو صعود المياه من المنطقة الواطئة والى المنطقة الاعلى، تمثل عملية غير طبيعية. الا انه باستخدام بعض المضخات يصبح من الممكن صعود المياه من المناطق الواطئة الى المناطق الاعلى.

ان العمليات الطبيعية تحدث بصورة تلقائية، لذا تعرف بالعمليات التلقائية (Spontaneous processes) بينما العمليات غير الطبيعية هي عمليات غير تلقائية (Nonspontaneous processes).

عملية ثابتة درجة الحرارة (Isothermal process)

تطلق على اية عملية تجرى تحت درجة حرارة ثابتة، اى ان درجة حرارة المنظومة لاتتغير خلال التحول. في حين ان العملية التي تجرى من دون اى انبعاث او امتصاص للحرارة، عبر الحدود من المنظومة الى المحيط وبالعكس، تعرف بعملية كظيمة (Adiabatic process). ويطلق على الحدود التي تفصل المنظومة عن المحيط في هذه العملية بالجدار الكظيمي (Adiabatic Wall) كما في الشكل 1-2 الذي يمثل عملية تقلص حجم غاز تحت ظروف كظيمة.



الشكل (1-2)

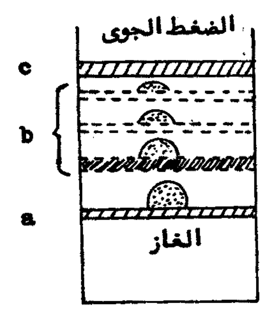
أما العملية التي تحدث ويكون الحجم ثابتا فيطلق عليها عملية ثابتة الحجم (Isochoric process)، بينما التي تجرى تحت ضغوط ثابت تعرف بعملية ثابتة الضغط (Isobaric process).

العملية الدورية (Cyclic process)

تطلق على اية عملية تعانيها منظومة تكون فيها الحالة (Cyclic process) يطلق على اية عملية تعانيها منظومة تكون فيها الحالة النهائية للمنظومة مماثلة لحالتها الابتدائية، كأن تعاني المنظومة عدة تحولات تعود في النهاية الى حالتها الابتدائية.

أما العملية الرجوعية (Reversible Process) فتوصف بأنها مكونة من عدد لا نهائي من المراحل المتعاقبة والمتناهية الصغر (Infinitismal) وتكون المنظومة في كل مرحلة من هذه المراحل في حالة توازن. وبما ان العملية المتناهية الصغر تستغرق زمن محدد فأن العملية الرجوعية تحتاج الى زمن لانهائي لاجل اتمامها ويطلق على العملية التي لاتحدث بصورة رجوعيه بعملية لارجوعية (Irreversible process). لتوضيح العملية الرجوعية لنأخذ عملية تغير حجم غاز داخل اسطوانة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك، ولنفرض انه لدينا كمية معينة من غاز في درجة حرارة معينة وحجم مساو الى حجم الاسطوانة عندما يكون المكبس في الموضع (a) في الشكل (1-3) وضغط مساو الى (س) من الضغوط الجوية. من الطبيعي ان يتطلب هذا وضع مقدار من الاوزان، او تسليط قوة بشكل آخر، على مكبس

الاسطوانة بحيث يجعل ضغط الغاز مساو الى (س) من الضغوط الجوية تحت نفس الظروف المذكورة اعلاه. وتمثل حالة الغاز هذه الحالة الابتدائية التي يكون فيها الغاز في حالة توازن. لنفرض ان الاوزان الموضوعة على المكبس مقسمة الى وحدات وزنية متناهية الصغر (infinitismal)، اى الى عدد لانهائي من هذه الوحدات، واننا قد بدأنا برفع هذه الوحدات الوزنية الواحدة بعد الاخرى. فمن البديهي ان رفع أية وحدة وزنية سيؤدي الى تمدد الغاز بسبب ان ضغطه يصبح اكبر من الضغط المسلط عليه بمقدار مكافيء للوزن المرفوع، وفي هذه الحالة يساوى الى مقدار متناهي الصفر. بعد ذلك تصل المنظومة الى حالة التوازن عند تساوي الضغطين، ضغط الغاز والضغط المسلط. من الممكن في هذه الحالة الجديدة للغاز ان ترجع العملية بجعل الغاز يتقاص الى حجمه الاصلي وذلك بأرجاع الوحدة الوزنية، التي رفعت الى المكبس مرة ثانية. لنفرض انه من الممكن الاستمرار بعملية رفع هذه الوحدات الوزنية المتناهية الصغر الواحدة تلو الاخرى، ففي كل مرة يتمدد الغاز بمقدار معين ثم يصل الى حالة التوازن، الى ان ترفع جميعها ويصبح عندئذ ضغط الغاز مساو الى الضغط الجوي (١ جو) وحجم الغاز مساو الى حجم الاسطوانة والمكبس في الموضع (c)، الشكل (1-3). تمثل الحالة الاخيرة هنا الحالة النهائية للغاز التي يكون فيها الغاز في حالة توازن، ايضاً، تحت هذه الظروف. يلاحظ في عملية تمدد الغاز، حركة المكبس من (a) الى (c) في الشكل (1-3)، انه خلال كل مراحل التمدد الممثلة بالمنطقة (b) ان الغاز (المنظومة) كان على الدوام في حالة توازن، اي ان الغاز كان في حالة توازن في الحالة الابتدائية، الموضع (a) والمراحل الوسطية لعملية التمدد، المنطقة (b)، والحالة النهائية الموضع (c). تمثل هذه العملية عملية تمدد غاز بصورة رجوعية. والآن بفرض رفع كل الاوزان الموضوعة على المكبس دفعة واحدة فالذي يحدث هو ان الغاز سيتمدد بصورة فجائية ويتحرك المكبس من الموضع (a) الى الموضع (c) بمرحلة واحدة. بهذا الاسلوب يكون الغاز في حالة توازن فقط في الحالتين الابتدائية (الموضع a) والنهائية (الموضع c) وليس في اية حالة وسطية. ويمثل هذا الاسلوب الذي تمدد به الغاز عملية لارجوعية.



الشكل (3-1)

تتميز العملية الرجوعية بأنها تحتاج الى عدد لانهائي من الخطوات لأجل اتمامها، وهذا يتطلب زمن لانهائي وعليه يمكن القول ان أي تغيير متناهي الصغر في الظروف يمكن ان يرجع العملية في أية لحظة أو موقع، لهذا تعد العملية الرجوعية عملية افتراضية لصعوبة تحقيقها عمليا. بما ان معظم العمليات التي تحدث في الطبيعة تستغرق زمنا معينا لاتمامها، لذا تعتبر جميعها عمليات لارجوعية. ان افضل مثال على عملية يمكن اجرائها مختبريا واعتبارها عملية دينميه حرارية رجوعية هو عمل البطاريات (الخلايا) الرجوعية، حيث يمكن ارجاع التفاعلات التي تحدث عند اقطاب الخلية وذلك بتغيير اتجاه القوة الدافعة الكهربائية (emf) مع جهد الخلية.

6-1 درجة الحرارة وقانون الصفر للدينمية الحرارية

(Temperature and the Zero law of Thermodynamics)

من المواضيع الاساسية التي ينبغي تبيانها وتوضيحها قبل الالوج الى المواضيع الاخرى للدينمية الحرارية، هو درجة الحرارة وكيفية تعريفها وقياسها. فوفقا للنظرية الحركية الجزيئية للمادة تعتبر درجة حرارة أية مادة مقياساً للطاقة الحركية لجزيئاتها. لكن كما مر ذكره ان الدينمية الحرارية لاتأخذ بالصفات الجزيئية للمادة، حيث ان تعريف الدينمية الحرارية يعتمد على الملاحظة التجريبية للجسم ككل ويهمل موضوع الطبيعة الجزيئية للمادة. لنفرض ان لدينا جسمين (س) و (ص) منفصلان ومختلفان في درجة سخونتهما. في الواقع، من الممكن تحديد درجة سخونة

الجسمين (س) و (ص) وتعيين ايهما الاسخن، أو أيهما الابرد، بواسطة اللمس. الا ان درجة الدقة في هذا المقياس (حاسة اللمس) محدودة وتعتمد على عوامل عديدة لاتصلح في القياسات الدقيقة خاصة عندما تكون درجة سخونة الجسمين متقاربة جداً بحيث يصبح من الصعب تحديد ايهما الاسخن. لذلك من الضروري ايجاد تعريف كمي لدرجة الحرارة وايجاد وسيلة اكثر دقة واعتمادا لقياسها.

من الحقائق التجريبية هي انه عند وضع جسمين يختلفان في درجة سخونتهما، كالجسمين (س) و (ص) على سبيل المثال، في حالة تماس مع بعضهما فالملاحظ، بعد مضي فترة زمنية معينة، ان الجسمين يصلان الى نفس درجة السخونة فيقال حينذاك بأن الجسمين قد وصلا الى حالة توازن حراري. اضافة الى ذلك فأن الجسم الذي كان الاسخن قبل الوصول الى حالة التوازن يبدو وكأنه قد برد بعد الوصول الى حالة التوازن، بينما الجسم الذي كان الابرد يبدو وكأنه قد سخن. في الواقع ان ماحدث، لهذين الجسمين عند التماس هو انتقال الحرارة (التي هي احدى اشكال الطاقة) من الجسم الساخن والى الجسم الابرد الى ان وصل الجسمان الى حالة التوازن الحراري، وهذا يعني ان الحرارة تنتقل من الجسم الساخن (الاعلى درجة حرارة) والى الجسم البارد (الاوطأ درجة حرارة) الى ان تنشأ حالة توازن حراري بينما. من الحقائق التجريبية الملاحظة ايضاً هي انه اذا كان الجسم (س) في حالة توازن حراري مع الجسم (ص) وكان الجسم (س) كذلك في حالة توازن حراري مع جسم ثالث (ع). فأن الجسمين (ص) و (ع) يكونان في حالة توازن حراري مع بعضهما. تعرف هذه الحقيقة التجريبية بقانون الصفر للدينمية الحرارية. لقد مكنت هذه الملاحظة من وضع مقاييس (كالمحرار الزئبقي والمحرار الغازي .. الخ). لقياس درجة الحرارة لاي جسم. وعليه فوفقا لقانون الدينمية الحرارية الصفر، ان اى جسمين في حالة توازن حراري مع بعضهما يكونا في درجة حرارة واحدة، وان اي جسمين ليسا في حالة توازن حراري لايكونا في درجة حرارة متماثلة، اي يكونا في درجتي حرارة مختلفين. وعليه فأن تعيين درجة حرارة جسم معين يتطلب تحقق التوازن الحراري بين ذلك الجسم والمقياس المستخدم لقياس درجة حرارته، وعادة يكون المقياس معير ومدرج مسبقا مع جسم آخر قياس وتحت ظروف معينة.

لنفرض ان الجسم (س) يمثل محرارا في حالة توازن حراري مع الجسم (ص)، الذي يمثل جسم قياس لتعيير وتدرج المحرار، وان درجة الحرارة تساوي الى (ن) درجة. فاذا نشأ توازن حراري بين المحرار وجسم ثالث يراد تعيين درجة حرارته، كالجسم (ع)، وفي نفس درجة الحرارة (ن) فأنه يمكن اعتبار (ص) و (ع) في حالة توازن حراري وان درجة حرارة الجسم (ع) هي (ن) ايضاً.

من المقاييس الحرارية المستخدمة هو المقياس المئوي (مقياس سلسيوس Celsius scale) ومقياس درجة الحرارة المطلقة (Absolute Temperature scale) فالمقياس المئوي، على سبيل المثال، مبنى على اساس اعطاء القيمة صفر لقراءة المحرار، عند ملئه بالزئبق، عندما يكون ومحتوياته في حالة توازن حراري مع خليط متوازن حراريا من الماء السائل والصلب وفي تماس مع الهواء وتحت ضغط جوي واحد، أي لدرجة انجماد الماء وانصهار الجليد. ثم اعطاء القيمة مئة لقراءة المحرار عندما يكون ومحتوياته في حالة توازن حراري مع بخار الماء المتوازن حراريا مع الماء السائل تحت ضغط جوي واحد، اي لدرجة غليان الماء. بعد ذلك تقسم المسافة الفاصلة بين هاتين النقطتين المعينتين الى مئة جزء واعتبارا ان كل جزء يمثل درجة حرارة مئوية واحدة. وعليه فأن ارتفاع عمود الزئبق في أية درجة حرارة اخرى يساوي الى درجة الحرارة بالمقياس المئوي. يبدو من ذلك ان درجة الحرارة تعتمد خطيا على حجم عمود الزئبق في المحرار. ومجمل القول ان انشاء مقياس لدرجة الحرارة وتعريف قراءة الصفر والمئة وتعريف مقدار درجة الحرارة الواحدة كان يعتمد على القانون الصفر للدينمية الحرارية.

في الواقع ان هناك انواع اخرى من مقاييس درجه الحرارة مثل محرار الهيدروجين المبني على اعتماد درجة الحرارة على الضغط تحت حجم ثابت والمحرار البلاتيني الذي انشأ على اساس علاقة درجة الحرارة بالمقاومة، والمزدوج الحراري (Thermocouple) المبني على العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية (emf) ودرجة الحرارة، اضافة الى محارير عديدة اخرى. ان تقييس (معايرة) هذه المحارير يتم على اساس ان جميعها تعطي القراءة صفر لدرجة انصهار الجليد والقراءة مئة لدرجة غليان الماء تحت الظروف المذكورة اعلاه. لكن الملاحظ هو ان قراءات هذه المحارير تكون متباينة بعض الشيء في درجات الحرارة الواقعة بين القراءتين صفر ومئة اعتمادا على

طبيعة المواد التي تتكون منها المحارير كما هو مبين في الجدول (1-1). وبسبب هذا الاختلاف في قرآءات المحارير المختلفة، ولأجل ايجاد مقياس درجة حرارة قياس ومعتمد فقد اتفق على اختيار احدى صفات الغاز المثالي كمقياس لدرجة الحرارة وذلك لأن جميع الغازات في الكثافات الواطئة وتحت حجم ثابت تظهر نفس العلاقة الخطية للضغط مع درجة الحرارة. لذلك من الحكمة بمكان تعريف درجة الحرارة بدلالة صفات الغازات المثالية، اي تعريف درجة الحرارة كما قيست على مقياس الغاز المثالي. فلكمية معينة من غاز مثالي تحت حجم ثابت، تتناسب درجة الحرارة طرديا مع الضغط، أي ان.

$$P \alpha t$$

الجدول (1-1)*

المحرار الهيدروجيني م°	المحرار البلاتيني م°	المحرار الزئبقي م°	المزدوج الحراري م°
0	0	0	0
40	40.360	40.111	40.297
80	80.240	80.041	80.147
100	100.000	100.000	100.000

* M.W. Zemansky, «Heat and Thermodynamics» McGraw-Hill, New York 1951.

ويمكن كتابة هذه العلاقة على هيئة معادلة خطية كمايلي:

$$P = P_o + \alpha P_o t$$

ومنها نحصل على

$$P = \alpha\ P_o\left(\frac{1}{\alpha} + t\right) = \alpha\, P_o\, T$$

حيث $T = (1/\alpha) + t)$ وتعرف بدرجة الحرارة المطلقة، و $(1/\alpha) = 273.15$ على اعتبار ان درجة انصهار الجليد هي صفر مئوي [أو $(1/\alpha) = 273.16$ اذا اخذت النقطة الثلاثية (triple point) للماء] ودرجة غليان الماء مئة مئوي وكليهما تحت ضغط جوي واحد وفي تماس مع الهواء. تعطي المعادلة الاخيرة التناسب الطردي بين درجة الحرارة المطلقة والضغط لكمية معينة من غاز مثالي تحت حجم ثابت. اذا كان ضغط الغاز في درجة حرارة T_1 هو P_1 وفي درجة حرارة T_2 هو P_2 فأن

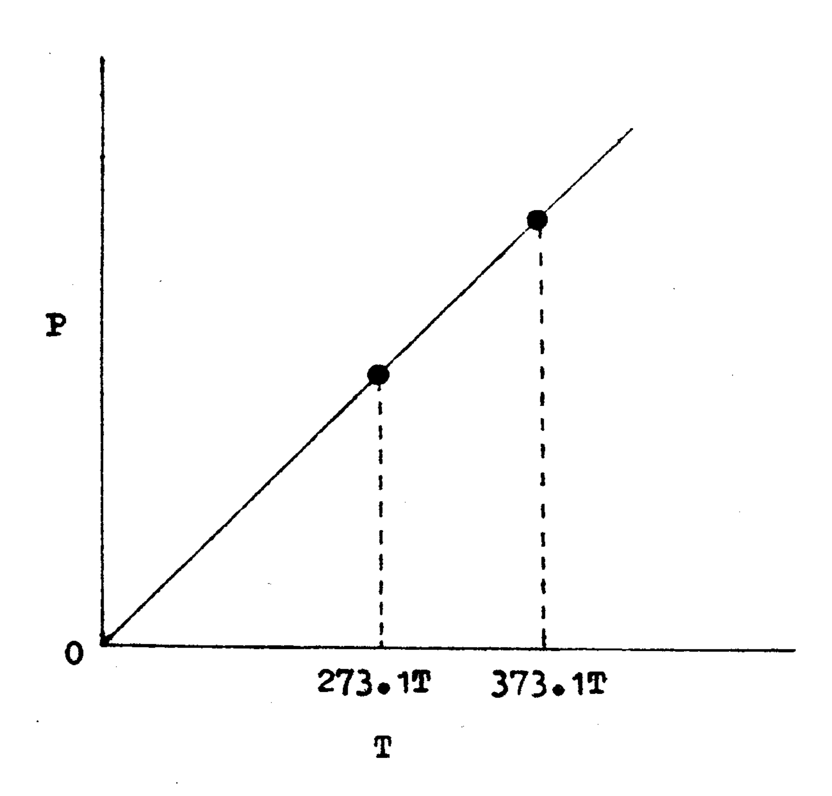
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

وباستخدام هذه المعادلة يصبح من الممكن ايجاد درجة الحرارة. فمن تعيين ضغط كمية معينة من غاز مثالي، تحت حجم ثابت، في درجتي انصهار الجليد (273.15 درجة مطلقة) وغليان الماء (273.15 درجة مطلقة) وكليهما تحت ضغط جوي واحد، ورسم النتائج كما في الشكل (1-4) واعتبار المسافة الفاصلة بين النقطتين مساوية الى مئة درجة مئوية يصبح من الممكن تعيين درجة حرارة أي جسم عند قياس ضغط الغاز المثالي، الذي في حالة توازن حراري مع ذلك الجسم، واستخراج درجة الحرارة من الشكل (1-4).

يمكن كذلك استخدام العلاقة الطردية بين درجة حرارة كمية معينة من غاز مثالي تحت ضغط ثابت وبين حجم الغاز. ومنها نحصل على العلاقة:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

وهي الاخرى يمكن استخدامها لقياس درجة الحرارة.



الشكل (4-1)

الفصل الثاني

القانون الأول للدينمية الحرارية

ان مسألة الحصول على **اقصى شغل** مفيد من كمية معينة من الحرارة كانت احدى اهم المسائل التي تمركزت حولها الدراسات والتجارب التي اظهرت صعوبة تحويل الحرارة كلياً الى شغل وامكانية العكس (اي امكانية تحويل الشغل بصورة كمية الى حرارة)

ان اكتشاف الحرارة كشكل من اشكال الطاقة اضافة الى اكتشافات ودراسات ادت جميعها الى مايعرف بقانون حفظ الطاقة الذي ينص على ان الطاقة لايمكن ان تفنى او تستحدث لكن يمكن تحويلها من شكل الى اخر، اي انه عند اختفاء كمية معينة من طاقة يجب ان تظهر كمية مكافئة من نوع اخر من الطاقة. لتوضيح ذلك لنأخذ جسماً كتلته (m) موضوع على مسافة (l) من سطح الأرض. بحكم موقع هذا الجسم فأن طاقته الكامنة تكون (mg l)، حيث (g) التعجيل الارضي، وهي تمثل طاقته الكلية بسبب كون الطاقة الحركية للجسم تساوي صفر عندما يكون الجسم في حالة سكون، اي ان سرعته تساوي صفر. اما اذا كان نفس الجسم في حالة سقوط بصورة شاقولية على سطح الارض وبسرعة (v) وعلى بعد (l) من سطح الارض فأن طاقته الكلية (E) تساوي، في هذه الحالة، مجموع طاقته الكامنة (mgl) وطاقته $(\frac{1}{2}mv^2)$ كما معطاة في المعادلة الآتية :

$$E_{total} = \frac{1}{2} mv^2 + mg \qquad ....(2\text{-}1)$$

فكلما اقترب الجسم الساقط من سطح الارض تتقلص المسافة الفاصلة بينهما وتنخفض طاقته الكامنة. ولكي تبقى الطاقة الكلية (E) ثابتة يجب ان تزداد طاقته الحركية. وعند ارتطام الجسم بسطح الارض، حيث (l) تساوي صفر، تتحول

كل طاقته الكامنة الى طاقة حركية كي تبقى الطاقة الكلية للجسم ثابتة . يتبين من هذا المثال ، كيف ان الطاقة في منظومة يمكن ان تتحول من شكل الى اخر كي تبقى طاقتها الكلية ثابتة .

في الواقع ان حفظ الطاقة يشمل ، اضافة الى باقي اشكال الطاقة ، كلا من الحرارة والشغل اللذان يعتبران شكلان من اشكال الطاقة يمكن انتقالهما من منظومة الى اخرى . ويعرف قانون حفظ الطاقة بالقانون الاول للدينمية الحرارية نظراً لشموليته .

1-2 الشغل work

يعرف الشغل (w) ، وفقاً للدينمية الحرارية ، بأنه انتقال طاقة من منظومة الى اخرى . فالشغل (w) الميكانيكي يعرف بأنه القوة (F) مضروبة بالمسافة (l) التي تؤثر خلالها القوة ، اي ان :

$$W = \int_{l_1}^{l_2} F X (dl) \qquad ....(2-2)$$

وعندما تكون القوة ثابتة فيمكن وضعها خارج تكامل المعادلة (2-2) التي تعطي بعد تكاملها المعادلة الآتية :

$$W= F (l_2 - l_1) = F X l \qquad (2-3)$$

اما الشغل اللازم لرفع جسم كتلته (m) مسافة (l) عن سطح الارض فيساوي الى :

$$W = mg\ l \qquad ....(2-4)$$

ان المقدار (mg) في المعادلة (2-4) يساوي الى القوة المؤثرة .

مثال (2-1)

احسب الشغل المنجز عند رفع جسم كتلته (75) كغم بصورة عمودية مسافة (10) امتار عن سطح الارض.

الحل:

لحساب الشغل المنجز نستخدم المعادلة (2-3)، وبالتعويض عن كل حد في المعادلة، اخذين بنظر الاعتبار ضرورة استخدام الوحدات المناسبة لكل حد، نحصل على:

W = lgm = 75 **كغم** x 9.8 م ثا $^{-2}$ x 10م = 7350 **كغم** م S^2 $^{-2}$

يمكن التعبير عن وحدات الشغل بوحدات النيوتن بالمتر على اعتبار ان النيوتن يساوي (كغم م ثا$^{-2}$)، وعليه يكون الشغل المنجز مساوياً الى:

W = 7350 نيوتن متر

وبما ان النيوتن متر يساوي جول، لذا يكون مقدار الشغل المنجز بوحدات الجول.

W = 7350 جول

ولكن الجول وحده من وحدات الطاقة، لذا تكون للشغل نفس وحدات الطاقة.

هناك نوع اخر من الشغل وهو الشغل الناجم عن تغير في الحجم الذي يصاحب بعض العمليات. ويلاحظ مثل هذا الشغل في الكثير من التفاعلات الكيميائية، حيث يحدث تغير في الحجم، كتمدد الغازات. ويمكن توضيح هذا النوع من الشغل كما يلي:

$$\text{بما ان الضغوط} = \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}}$$

ان القوة = الضغط × المساحة

ومن تعريف الشغل:

الشغل = القوة × المسافة

فاننا نحصل على :

الشغل = الضغط × المساحة × المسافة

وبما ان :

المساحة × المسافة = الحجم

لذا فأن

الشغل = الضغط × الحجم

وهذا النوع من الشغل يطلق عليه احياناً بشغل (ضغط حجم)

قبل الاستمرار في شرح حسابات الشغل من الضروري ان نذكر ما متفق عليه دولياً بصدد اشارة الشغل ، فالشغل نتيجة تفاعل المنظومة مع المحيط يكون نوعين ، الشغل الذي تنجزه المنظومة على المحيط والشغل الذي ينجزه المحيط على المنظومة . والمتفق عليه حديثاً ان يكون الشغل موجباً اذا كان الشغل منجز من قبل المحيط على المنظومة ويكون سالباً اذا قامت المنظومة بالشغل . اذ ان الشغل الذي ينجز على المنظومة يؤدي الى حصولها على طاقة ، في حين انها تفقد اذا قامت بشغل . ان هذا الاتفاق حول اشارة الشغل هو في الواقع عكس ماكان عليه سابقاً كما يلاحظ ذلك في كتب الكيمياء القديمة .

2-2 الشغل نتيجة تغير الحجم

يعرف الضغط (P) لغاز بأنه القوة (F) على وحدة المساحة (A) . اي

$$P = \frac{F}{A}$$

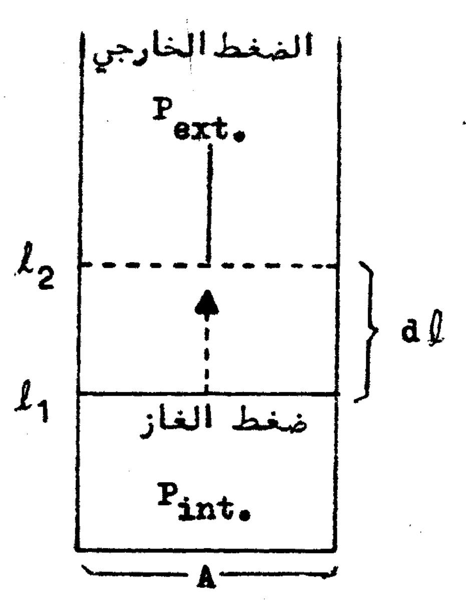
او

$$F = P \times A \qquad \ldots. (2\text{-}4)$$

فاذا عوضنا عن القوة (F) في المعادلة (2-2) بما يساويها من المعادلة (2-4) ينتج

$$W = \int_{l_1}^{l_2} P \times A \times dl \qquad \ldots.. (2\text{-}5)$$

لنتصور انه لدينا اسطوانة مساحة مقطعها (A) تحتوي على غاز (المنظومة) وبمكبس عديم الوزن والاحتكاك، كما في الشكل (2-1). لنفرض ان ضغط الغاز داخل الاسطوانة هو ($P_{int.}$) والضغط المسلط على المكبس؛(الضغط



الشكل (2-1) : تمدد غاز في اسطوانة.

الخارجي) هو ($P_{ext.}$). فاذا كان الضغط الداخلي للغاز اكبر من الضغط لمسلط فأن الغاز يتمدد ويستمر بالتمدد الى ان يتساوى الضغطان. لنفرض انه نتيجة اختلاف الضغطين وتمدد الغاز ضد الضغط الخارجي قد تحرك المكبس مسافة dl، كما في الشكل (2-1). فالشغل المنجز من قبل الغاز نتيجة تمدده ضد الضغط الخارجي المسلط يساوي الى :

$$W = \int_{l_1}^{l_2} - P_{ext.} A \, d\ell \qquad \text{....(2-6)}$$

لقد وضعت الاشارة السالبة للدلالة على ان المنظومة (الغاز في هذه الحالة) هي التي انجزت الشغل على المحيط، وان l_1، l_2 يمثلان موقعي المكبس قبل وبعد التمدد على التوالي. ان التغير في الحجم (dV) نتيجة تمدد الغاز يساوي الى

(Axdl) وبالتعويض عن ذلك في المعادلة (2-6)، وجعل حدى التكامل v_1 و v_2 بدلاً من l_1 و l_2 على التوالي نحصل على :

$$W = -\int_{v_1}^{v_2} P_{ext.}\, dv \qquad ......(2-7)$$

اما في حالة تقلص الغاز، حيث ينجز الشغل من قبل المحيط على المنظومة فيعطى بالمعادلة التالية :

$$W = \int_{v_1}^{v_2} P_{ext.}\, dv \qquad ....(2-8)$$

يلاحظ في المعادلة (2-7) وكذلك المعادلة (2-8) ان الضغط ليس بضغط الغاز داخل المنظومة نفسها، بل هو الضغط المسلط على المكبس الذي يتمدد او يتقلص مقابلة الغاز. بما ان الضغط ليس دالة للحجم، وعليه فأن التكامل في المعادلة (2-7) لايمكن حله مالم يبين الاسلوب الذي اتبع في التحول من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية للمنظومة. يستنتج من ذلك ان مقدار الشغل المنجز (W) يعتمد على الاسلوب الذي انجز به التغير في حالة المنظومة، كما سيلاحظ ذلك عند مقارنة مقادير الشغل المنجز باختلاف طرق الانجاز. لذا فالشغل ليس دالة دينمية حرارية للمنظومة، بل انه يمثل الطريقة التي يمكن لطاقة المنظومة ان تتغير. لذلك سيكتب الشغل (W) بدلا من dW لان dW هو تفاضل غير مضبوط (inexact differential)، والسبب في ذلك يرجع الى ان :

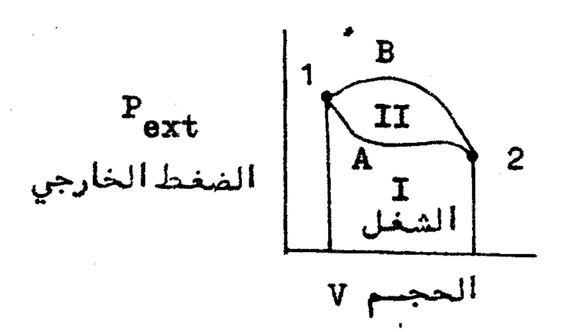
$$dw = \int P\, dv$$

وان (PdV) هو تفاضل غير مضبوط لأن (P)، عموماً، هو دالة لمتغيرين درجة الحرارة (T) والحجم (V). لذا فأن تكامل PdV يكون عديم المعنى مالم تعين علاقة دالية بين (T) و (V)، وتحت هذه الظروف يمكن للمعادلة غير المضبوطة ان تحل بالتكامل، كذلك يلاحظ من المعادلة (2-8)، اضافة الى ماتقدم ان ($P_{ext.}$) هو دوما موجب، وعليه تكامل المعادلة سيكون موجباً او سالباً اعتماداً على قيمتي الحجم

النهائي (V_2) والحجم الابتدائي (V_1) .

يهمل عادة الشغل المنجز في حالة تمدد المواد الصلبة والسائلة لصغره وذلك بسبب ضآلة التغير في الحجم الحاصل ويأخذ الشغل المنجز في حالة تمدد الغازات بنظر الاعتبار فقط .

كما بينا ان حساب الشغل المنجز في عملية تمدد او تقلص غاز يتطلب معرفة الضغط الخارجي المسلط على المنظومة ولاحاجة الى حالة التوازن مع الضغط الخارجي . فاذا كان ممكناً في عملية معرفة الضغط الخارجي في كل مرحلة من مراحل التمدد او التقلص لتغير محدود في الحجم فأنه يصبح من الممكن ، في هذه الحالة ، رسم العملية بيانياً بين الضغط الخارجي ($P_{ext.}$) والحجم (V) ، ويعرف مثل هذا الرسم بمخطط الدليل (indicator diagram) كما في الشكل (2-2) . يبين الشكل (2-2) عمليتي تمدد غاز من حج ابتدائي (v_1) الى حجم نهائي (v_2) وبالمسارين (A) و (B) ويمثل المنحني الناتج من الرسم الاسلوب الذي انجز به التمدد والمساحة الواقعة تحت كل منحني تساوي الشغل الناتج من تلك العملية . فالمساحة الممثلة بالمنطقة (I) تساوي للشغل المنجز وفق المسار (A) والشغل الناتج وفق المسار (B) يساوي الى المساحة الكلية الواقعة تحت المنحني والتي تساوي مجموع مساحتي المنطقتين (I) و (II) في الشكل (2-2) . وهذا دليل ساطع على ان الشغل (W) لايمثل دالة حالة لاعتماد مقداره على الاسلوب الذي انجز به .



الشكل (2-2)

3-2 حسابات الشغل المنجز تحت ظروف مختلفة

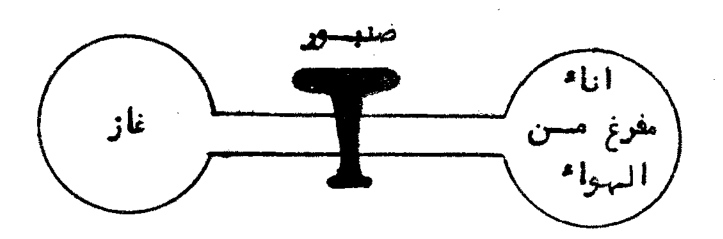
1 ــ الشغل المنجز تحت حجم ثابت :

عند بقاء الحجم ثابتاً فان المقدار (dv) يساوي صفرا ، وعليه فأن الشغل المنجز وفق المعادلة (2-7) يساوي صفرا كذلك (اي W = صفر) .

2 ــ الشغل المنجز ضد ضغط مقداره صفر :

يعرف تمدد غاز مقابل ضغط مقداره صفر بالتمدد الحر (Free Expansion) كما هو الحال لتمدد غاز في اناء مربوط باخر مفرغ من الهواء يفصلهما صنبور كما في الشكل (2-3) . فاذا فتح الصنبور بين الانائين فسيتمدد الغاز ويملأ الاناء الذي كان مفرغاً من الهواء . يلاحظ في هذه الحالة ان تمدد الغاز كان ضد ضغط خارجي مساو الى صفر (P_{exp} = صفر) وعليه ووفقاً للمعادلة (2-7) فأن .

W = صفر



الشكل (2-3) : التمدد الحر لغاز .

اي ان الغاز لم ينجز اي شغل نتيجة تمدده . يبين هذا المثال كيف ان الضغط الخارجي هو الذي يدخل في حساب الشغل المنجز نتيجة تغير حجم غاز .

4-2 الشغل المنجز ضد ضغط ثابت (عملية ثابتة الضغط)
Isobaric Process

في حالة تمدد غاز ضد ضغط ثابت فانه يصبح من الممكن اخراج المقدار ($P_{ext.}$) خارج تكامل المعادلة (2-7) لتصبح :

$$W = - P_{ext.} \int_{V_1}^{V_2} dV \qquad .....(2\text{-}9)$$

وتكون نتيجة تكامل المعادلة (2-9) مايلي :

$$W = - P_{ext.} (V_2 - V_1) = - P_{ext.} \Delta V \qquad ....(2\text{-}10)$$

حيث (ΔV) يمثل التغير في حجم الغاز . ويرافق عملية تغير حجم الغاز من V_1 الى V_2 تحت ضغط ثابت وفق معادلة الحالة العامة للغازات المثالية تغير درجة حرارة الغاز من T_1 الى T_2 ، (حيث T_1 درجة الحرارة المطلقة للغاز في V_1 و T_2 درجة الحرارة المطلقة للغاز في V_2) . لذا فأن :

$$P(V_2 - V_1) = P\,\Delta V = nR\,(T_2 - T_1) = nR\,\Delta T$$

وعليه يصبح الشغل المنجز من المعادلة (2-10) كما يلي :

$$W = - nR\,(T_2 - T_1) = - nR\,\Delta T \qquad ....(2\text{-}11)$$

مثال (2)

يغلي مقدار من سائل داخل اسطوانة تحتوي على مكبس متحرك ، حيث يشغل بخاره حجماً مقداره (V) لتر . احسب مقدار الشغل الذي يسلطه البخار اذا تمدد حجمه ضد الضغط الجوي بمقدار (5) لتر .

الحل

لحساب الشغل المنجز نتيجة تمدد الغاز نستخدم المعادلة (2-7)

$$W = -P_{ext.}\int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{ext.}(V_2 - V_1)$$

فبما ان $P_{ext.} = 1$ جو و $V_1 = V$ لتر و $V_2 = (V + 5)$ لتر فبالتعويض في المعادلة اعلاه يكون الشغل كما يلي :

$$W = -1 \times [(5 + V) - V] = -5 \text{ لتر جو}$$

تعني الاشارة السالبة التي تسبق مقدار الشغل المنجز ان المنظومة هي التي قامت بالشغل على المحيط .

والان لتحويل وحدات الشغل من (لتر جو) الى الجول نستخدم معامل التحويل التالي لنسبة قيمتي (R) بوحدة الجول الى وحدة اللتر ــ جو :ــ

$$101.3902 = \frac{8.314}{0.082}$$

اي ان

1 لتر جو = 101. 3902 جول

وعليه نحصل على مقدار الشغل المنجز بوحدات الجول كما يلي :

5 × 101.3902 = 506.9512 جول

وعليه فأن الشغل المنجز = - (506.9512) جول .

اي اننا اذا اردنا تحويل مقدار الشغل من لتر جو الى جول نضرب مقدار الشغل بالمقدار (101.3902) واذا كان المراد العكس نقسم الشغل على المعامل .

مثال (3)

احسب الشغل المنجز في عملية تجمد ثلاثة مولات من الماء في درجة الصفر المئوي وتحت ضغط جوي واحد . علماً ان الحجم المولاري للماء السائل 0.018 لتر والحجم المولاري للجليد 0.0196 لتر .

الحل

من المعلوم ان الماء السائل يتمدد عندما يتجمد ، اي ان الحجم النهائي V_2 > الحجم الابتدائي V_1 ، وعليه فأن المنظومة تقوم بالشغل . بما ان عملية الانجماد حصلت ضد الضغط الجوي ، لذا يمكن اعتبار الضغط المسلط ($P_{ext.}$) يساوي مقدار ثابت (وهو 1 جو) خلال عملية الانجماد .

وعليه فباستخدام المعادلة التالية (المعادلة 2-7) (بعد تكاملها) :

$$W = - P_{ext.} (V_2 - V_1)$$

يمكن حساب الشغل المنجز . في هذه الحالة يمكن حساب (V_1) من الحجم المولاري الماء السائل ، حيث ان حجم المول الواحد من السائل = 0.018 لتر .

حجم المول الواحد من الماء السائل = 0.018 لتر

فيكون حجم ثلاثة مولات من الماء السائل $(V_1) = 3 \times 0.018 = 0.054$ لتر .

وحيث ان الحجم المولاري للجليد يساوي 0.0196 لتر ، فعليه يكون :

(V_2) حجم ثلاثة مولات من الماء المتجمد $= 3 \times 0.0196$

$= 0.0588$ لتر

وعليه فان الشغل المنجز (W) نتيجة تجمد ثلاثة مولات من الماء يساوي :

$W = (-1) \times (0.045 - 0.0588) = -(0.0048)$ **لتر جول**

$= -(0.4866)$ جول

5-2 الشغل المنجز في عملية تمدد او تقلص غاز مقابل ضغط متغير

اذا كان كل من الحجم (V) والضغط (P) متغيرين ففي هذه الحالة يجب معرفة احد المتغيرين بدلالة الثاني كأن يكون كما يلي :

$$P = \frac{a}{V} = P_{ext.}$$

حيث a مقدار ثابت . لحساب الشغل المنجز من تمدد الغاز نعوض عن $P_{ext.}$ في المعادلة (2-7) بالمقدار (a/V) واخراج المقدار الثابت (a) خارج التكامل فنحصل على :

$$W = -a \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -a \ln\frac{V_2}{V_1} = a \ln\frac{V_1}{V_2} \qquad ....(2\text{-}12)$$

يمثل الشغل (W) في المعادلة (2-12) الشغل المنجز من قبل المنظومة على المحيط وهي عملية تمدد اي ان $V_1 < V_2$. اما في حالة التقلص فيتم بقيام المحيط بالشغل على المنظومة ويكون بعكس الاشارة ، كما بينا ذلك .

6-2 الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة (Work done in a reversible isothermal expansion)

لقد تطرقنا في الفصل الاول الى العملية الرجوعية وبينا انها تطلق على اية عملية تجري بحيث تكون القوة الدافعة في اية مرحلة من مراحل التغير تزيد بمقدار متناهي الصغر على القوة المضادة والتي يمكن ارجاعها (العملية) وذلك بزيادة القوة المضادة بمقدار متناهي الصغر ايضاً ، كذلك ، ان من خصائص العملية الرجوعية ان الضغط الداخلي يكون على الدوام مساو الى الضغط الخارجي المسلط ، وان العملية الرجوعية تحتاج الى زمن ما لانهاية لأجل اتمامها لذلك تعتبر جميع العمليات الطبيعية عمليات لا رجوعية . مع كل ذلك فأن لموضوع الرجوعية اهمية كبيرة من الناحيتين النظرية والعملية .

لنفرض لدينا غاز مثالي داخل اسطوانة . كما في الشكل (2-1) ، وسمح للغاز بالتمدد ضد ضغط خارجي ($P_{ext.}$) نتيجة لتغير ضئيل في حجمه (dV) . كما نعلم فأن الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز يعطى بالمعادلة (2-7) . والان لنفرض ان الضغط الخارجي المسلط ($P_{ext.}$) يساوي صفرا ، ففي هذه الحالة فأن الشغل المنجز يساوي صفرا ايضاً . كما في المعادلة التالية :

$$W = -P_{ext.}(V_2 - V_1) = -0\,(V_2 - V_1) = \text{صفر}$$

واذا زيد الضغط الخارجي المسلط ($P_{ext.}$) من قيمته المساوية صفرا بمقدار معين فأن الشغل المنجز سيزداد كذلك ويصبح اكبر من الصفر . ويستمر مقدار الشغل المنجز في عملية تمدد الغاز باستمرار زيادة الضغط الخارجي المسلط الى ان يصبح الضغط

الخارجي المسلط مساوٍ الى ضغط الغاز نفسه (P_{gas})، عند هذه المرحلة لايحدث اي تغير في الحجم بسبب تساوي الضغطان، لكن بعد هذه المرحلة اذا تابعنا في زيادة الضغط الخارجي المسلط بحيث اصبح اكبر من ضغط الغاز (اي $P_{ext.} > P_{gsa}$) داخل الاسطوانة فان العملية تصبح عملية تقلص في حجم الغاز .

بما ان الضغط الخارجي المسلط ($P_{ext.}$) في العملية الرجوعية اكبر بمقدار متناهي الصغر من ضغط الغاز (P_{gas})، لذا فأن الشغل المنجز في عملية تمدد الغاز بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة يصبح اقصى شغل ($W_{max.}$) يمكن ان تقوم به المنظومة . اي ان اقصى شغل (**Maximum work**) يمكن الحصول عليه من منظومة هو عندما يكون التغير الذي تعانيه المنظومة تغيراً رجوعياً بسبب ان التمدد يتم مقابل اقصى ضغط ممكن والذي هو في حالة العملية الرجوعية، اي في حالة توازن مع القوة الدافعة . لذا فتحت الظروف الرجوعية يكون من الممكن استبدال الضغط الخارجي ($P_{ext.}$) بضغط الغاز نفسه (P_{gas})، وتصبح المعادلة (2-7) كما يلي :

$$W_{max} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext}\, dV = - \int_{V_1}^{V_2} P_{gas}\, dV \qquad ....(2\text{-}12)$$

حيث W_{max} يمثل الشغل المنجز في عملية تمدد الغاز بصورة رجوعية ثابتة درجة الحرارة وهو اقصى شغل يمكن الحصول عليه . فاذا افترضنا ان الغاز يسلك سلوكاً مثالياً فأنه، وبالاستعانة بمعادلة الحالة العامة للغازات المثالية، يكون من الممكن التعبير عن ضغط الغاز بدلالة حجمه وذلك لتبسيط تكامل المعادلة (12-27)، اي ان :

$$P_{gas} = \frac{nRT}{V} \qquad ....(2\text{-}13)$$

وبالتعويض عن P_{gas} في المعادلة (2-12) بما يساويها في المعادلة (2-13) نحصل على :

$$W_{max} = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \qquad ....(2\text{-}14)$$

ولكون ان عملية التمدد تتم في درجة حرارة ثابتة ، اي ان (T) **تصبح في هذه الحالة ثابتة** ، حيث يمكن اخراجها مع الثابتين الاخرين خارج التكامل ، نحصل على :

$$W_{max} = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \qquad ....(2\text{-}15)$$

اصبح من الممكن الان اجراء تكامل المعادلة (2-15) بعد ان اصبحت تحتوي على متغير واحد (الحجم) ، والنتيجة هي :

$$W_{max} = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - 2.303 \; nRT \log \frac{V_2}{V_1} \qquad ....(2\text{-}16)$$

وبواسطتها يمكن حساب الشغل المنجز من قبل غاز في عملية رجوعيه ثابتة درجة الحرارة .

مثال (4)

احسب الشغل المنجز نتيجة تمدد مول واحد من غاز مثالي بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة في درجة حرارة 27 مئوية ومن حجم **(10)** لتر الى حجم **(100)** لتر .

الحل

بما ان العملية رجوعية فأن الشغل المنجز يمثل اقصى شغل يمكن الحصول عليه . ولكون العملية ثابتة درجة الحرارة ايضاً فأن الشغل المنجز يمكن حسابه باستخدام المعادلة (2-16) . في هذه المعادلة تمثل n عدد مولات الغاز، T درجة الحرارة المطلقة ، V_1 الحجم الابتدائي للغاز و V_2 الحجم النهائي . في الواقع ان وحدات الشغل المنجز تحددها وحدات R المستخدمة في الحسابات . فعندما R = 0.082 لتر جو مول $^{-1}$ (درجة مطلقة)$^{-1}$ فأن الشغل المنجز يساوي :

$$W_{max} = - \; 2.303 \; (1 \text{ mole})(0.082 \text{ l. atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300^{o}\text{K})\log \frac{100}{10}$$

$$= - 56.65 \text{ l . atm} \; \text{(لتر جو)}$$

وعندما R = 1.987 سعرة مول-1 (درجة مطلقة)-1 فأن الشغل يساوي :

$$W_{max} = -2.303\ (1\ mol)(1.987\ Cal\ mol^{-1}K^{0\ -1})(300^{o}K)\log\frac{100}{10}$$

$$= -1372.82\ Cal\ \ (\text{سعرة})$$

وفي حالة R = 8.314 جول مول-1 مطلقة-1 فأن الشغل يصبح .

$$W_{max} = -2.303\ (1\ mol)(8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{o-1})(300.16\ K^{o})\log\frac{100}{10}$$

$$= -5744.14\ J\ \ (\text{جول})$$

وتدل الاشارة السالبة التي تسبق الشغل على إن الشغل انجز من قبل المنظومة على المحيط .

من الممكن في الواقع حساب الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز بصورة رجوعية ثابتة درجة الحرارة بدلالة الضغط بدلاً من الحجم. بما ان درجة الحرارة ثابت في عملية التمدد وكذلك بالنسبة الى عدد المولات ، لذا فأنه يصبح من الممكن كتابة المعادلة التالية :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

او ان

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \qquad .....(2\text{-}17)$$

حيث P_1 الضغط الابتدائي للغاز و P_2 ضغطه النهائي و V_1 و V_2 كما عرفا سابقاً . والان بالتعويض عن المقدار (V_2/V_1) في المعادلة (16-2) بما يساويها في المعادلة (17-2) ينتج :

$$W_{max} = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2} = -2.303\ nRT\log\frac{P_1}{P_2} \qquad ....(2\text{-}18)$$

مثال (5) :

احسب الشغل المنجز نتيجة تمدد مول واحد من غاز بعملية رجوعيه ثابتة درجة الحرارة في درجة حرارة 27 ومن ضغط ابتدائي مقداره (10) جو الى ضغط نهائي يساوي (1) جو .

الحل

نعوض عن المقادير n و T و R و P_1 و P_2 في المعادلة (2-18) لنحصل على الشغل المنجز كما يلي :

$$W_{max} = -1 \times 0.082 \times 300.16 \times \ln \frac{10}{1}$$
$$= -56.68 \ 1 . atm \ (\text{لتر جو})$$

او

$$W_{max} = -1 \times 8.139 \times 300.16 \ln \frac{10}{1}$$
$$= -5626.23 \ J. \ (\text{جول})$$

او

$$W_{max} = -1 \times 1.987 \times 300.16 \times \ln \frac{10}{1}$$
$$= -1373.55 \ Cal \ (\text{سعرة})$$

اما في حالة تقلص غاز بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة فأن حساب الشغل يتم باستخدام المعادلة التالية :

$$W_{min} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad .....(2\text{-}19)$$

وهي نفس المعادلة (2-16) التي تستخدم لحساب الشغل المنجز في عملية تمدد غاز بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة ، لكن باختلاف الاشارة . ان الشغل المستحصل من المعادلة (2-19) يمثل ادنى شغل (W_{min}) لازم لتقلص الغاز .

7-2 الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز بعملية لارجوعية ثابتة درجة الحرارة
(Work done in an irreversible isothermal expansion)

تتم العمليات اللارجوعية عندما يتمدد الغاز مقابل ضغط خارجي مسلط $(P_{ext.})$ ويستخدم هذا الضغط عند حساب الشغل المنجز من قبل الغاز . وتحصل عملية التمدد هذه، بتحديد حالتي المنظومة الابتدائية والنهائية، من حجم (V_1) وضغط داخلي (P_1) الى حجم (V_2) وضغط داخلي (P_2) بحيث يصبح الضغط الاخير مساوياً الى الضغط الخارجي المسلط (اي ان $P_{ext.} = P_2$) . ومتى مايتحقق الشرط الأخير يمكن حساب الشغل في مثل هذه العمليات باستخدام المعادلة التالية :

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext.}\, dV \qquad .....(2\text{-}20)$$

وبما ان $(P_{ext.})$ ثابت خلال عملية التمدد فيمكن اخراجه خارج التكامل وتعويضه بالضغط النهائي للغاز (P_2) لتصبح المعادلة (2-20) كما يلي :

$$W_{irr} = -P_2\int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2\,(V_2 - V_1) \qquad (2\text{-}21)$$

يلاحظ للوهلة الاولى ان المعادلة (2-21) هي نفس المعادلة (2-10) لكن الواقع غير ذلك اذ ان المعادلة (2-21) هي لتمدد غاز في درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت، في حين ان المعادلة (2-10) هي لعملية لاتكون فيها درجة الحرارة ثابتة، اذ انها تتغير اثناء عملية التمدد. كذلك يمكن حساب الشغل في عملية التمدد اللارجوعية بدلالة درجة الحرارة وكل من الضغطين P_1 و P_2 بالافادة من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية. فبما ان الحجمين (V_1) و (V_2) محدود ان في درجة حرارة ثابتة (عملية ثابتة درجة الحرارة) . لذا من الممكن التعبير عن (V_1) بدلالة (P_1) و (V_2) بدلالة (P_2) لتصبح المعادلة (2-21) كما يلي :

$$W_{irr.} = -P_2\left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1}\right) = -nRT\left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right) \qquad ....(2\text{-}22)$$

من الجدير بالذكر ان عملية تقلص غاز بعملية لارجوعية ثابتة درجة الحرارة وتحت ضغط ثابت هي عملية غير ممكنة بسبب ان الضغط (القوة) المضاد لحركة مكبس الاسطوانة هو ضغط الغاز نفسه داخل الاسطوانة ومن المحال ان يبقى ثابتاً خلال عملية التقلص، وعليه لابد من استخدام الضغط المسلط عند حساب الشغل.

مثال (6)

احسب الشغل المنجز نتيجة تمدد مول واحد من غاز مثالي بعملية غير رجوعية ثابتة درجة الحرارة من حجم (V_1) وضغط (10) جو الى حجم نهائي (V_2) وضغط مقداره واحد جو ، علماً ان درجة الحرارة . (27) مْ والضغط الخارجي المسلط واحد جو .

الحل

اولاً : لحساب الشغل بدلالة الضغط لابد من استخدام المعادلة (2-22) . من المعلومات المعطاة في المثال فأن الشغل المنجز يساوي :

$$W_{irr.} = - \ nRT \ (1 - \frac{P_2}{P_1})$$

$$= - (1)(0.082)(300.16)(1- \frac{1}{10}) = - 22.14 \quad \text{لتر جو}$$

واذا مااستخدمت القيمتان (1.987) سعرة مول$^{-1}$ مط$^{-1}$ و (8.31) جول مول$^{-1}$ مط$^{-1}$ لـ (R) في المعادلة اعلاه فأن الشغل الناتج يصبح (536.49-) سعرة و (2243.7-) جول على التوالي .

ثانياً : ولحساب الشغل بدلالة الحجم فأن (V_1) و (V_2) يمكن الحصول عليها من المعلومات المعطاة في المثال وذلك باستخدام معادلة الحالة العامة للغازات المثالية كما يلي :

يحسب V_1 للحالة الابتدائية من المعادلة

$$P_1V_1 = nRT$$

حيث ان $P = 1$ جو و $T = (273 + 27) = 300$ مط و $n = 1$ مول وعليه

$$10 \times V_1 = 1 \times 0.082 \times 300$$

اذن

$$V_1 = 2.46 \text{ liter}$$ لتر

ويتم الحصول على V_2 كالاتي :

$$P_2V_2 = nRT$$

$$1 \times V_2 = 1 \times 0.082 \times 300$$

$$V_2 = 24.6 \text{ liter}$$ لتر

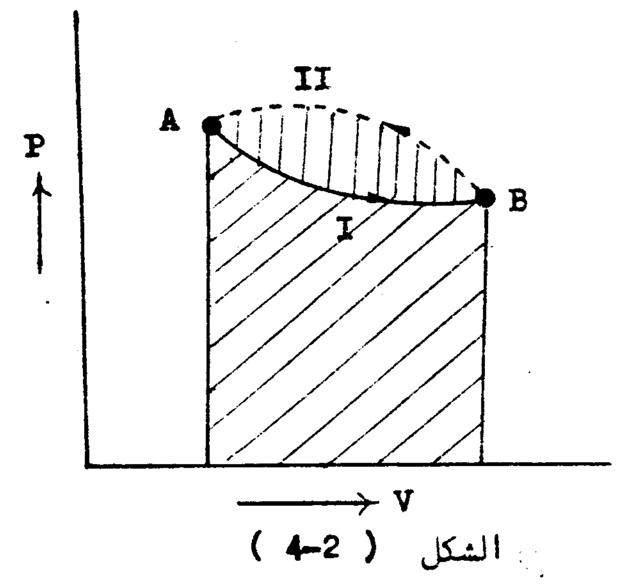
وعليه فان الشغل المنجز يساوي

$$W_{irr} = -(1)(24.6 - 2.46)$$

$$= -22.14 \text{ l. atm}$$ (لتر جو)

8-2 الشغل المنجز في العمليات الدورية (Cyclic processes)

لنأخذ، على سبيل المثال، منظومة حالتها الابتدائية معرفة بـ (A) وقد عانت تغيراً في الضغط (P) والحجم (V) عند تحولها الى حالتها النهائية (B) عبر مسلك عُبر عنه بالمنحني (I) كما في الشكل (2-4). ان الشغل المنجز نتيجة هذا التغير في ضغط وحجم المنظومة عند تحولها من الحالة (A) والى (B) عبر المسلك (I) يساوي المساحة الواقعة تحت المنحني (I). ولرجوع المنظومة من الحالة (B) والى حالتها الابتدائية (A) فهناك مسلكان (II,I) يمكن ان يسلك اي منهما. في الواقع ان كل من المسلكين (I) و (II) يمثلان عملية دورية (Cyclic process) وهي (A ← B ← A) اي انتهاء المنظومة لحالتها الابتدائية بعد ان تعاني عدد من التحولات. في المثال الذي لدينا فأن هناك عمليتين دوريتين احداهما تتمثل في تحول المنظومة من (A) الى (B) عبر المسلك (I) ثم الرجوع الى (A) عبر نفس المسلك، والثانية تتمثل في تحول المنظومة من (A) الى (B) عبر المسلك (I) ثم الرجوع الى (A) عبر المسلك (II).



الشكل (4-2)

لنسمي العملية الدورية (A ← B ← A) عبر المسلك (I) بالعملية الدورية الاولى والعملية الدورية A ← B ← A) عبر المسلك (II) بالعملية الدورية الثانية .

في الواقع ان الشغل المنجز في عملية التحول من A الى B عبر المسلك (I) يساوي الشغل المنجز لعملية التحول من B الى A ويخالفه في الاشارة، لذا فأن حصيلة الشغل المنجز في العملية الدورية الاولى يساوي صفراً. اما الشغل المنجز في العملية الدورية الثانية فأنه لايساوي صفراً، ويمكن ملاحظة ذلك بالرجوع الى الشكل (4-2)، ويساوي المساحة الواقعة بين المنحنين I و II (اي الفرق بين الشغلين عبر المسلكين I و II). وكمثال على ذلك عملية تمدد غاز بطريقة رجوعية ثابتة درجة الحرارة من A الى B عبر المسلك I ومن ثم تقلص الغاز من B الى A بطريقة رجوعية ثابتة درجة الحرارة عبر المسلك II .

9-2 الحرارة Heat

الحرارة، كالشغل، ليست شيء مادي، بل انها شكل من اشكال الطاقة وهي الطاقة المنقولة بين منظومتين تختلفان في درجة حرارتيهما. وكما ان الشغل يمثل طريقة لانتقال الطاقة من منظومة لاخرى فأن الحرارة تمثل، كذلك، طريقة لانتقال

الطاقة من منظومة لاخرى شريطة اختلاف درجة حرارتها. ويمكن تلخيص الفروقات بين الشغل والحرارة كما يلي :

الشغل	الحرارة
1 ـــ انتقال الطاقة بين المنظومة ومحيطها او منظومة اخرى عبر ارتباط ميكانيكي.	1 ـــ يتم انتقال الطاقة بين منظومتين عن طريق اتصالهما او عن طريق الاشعاع.
2 ـــ يمكن تحويله كلياً الى حرارة	2 ـــ لايمكن تحويلها كلياً الى شغل
3 ـــ اضافة الحرارة الى منظومة تزيد من الحركة العشوائية لجزيئاتها	3 ـــ الشغل يؤدي الى حركة منظمه لمحتويات المنظومة.

ان الاختلاف بين درجتي حرارة منظومتين يكون بمثابة القوة الدافعة لانتقال الحرارة بينها ويستمر هذا الانتقال الى ان تصل المنظومتان الى حالة توازن حراري. وتعتمد كمية الحرارة على عوامل عديدة منها التغير في درجة الحرارة والسعة الحرارية (Heat Capacity) ويقاس مقدار التغير في الحرارة باستخدام المساعر المختلفة الانواع والاشكال.

هناك العديد من الدراسات والنتائج حول علاقة الشغل الميكانيكي بالحرارة لكن اهمها هي تلك التي حصل عليها جي بي جول (J. P. Joule) حوالي عام (1840) اذ تمكن من قياس مقدار الحرارة الناجمة من تحول كمية معلومة من شغل الى حرارة، وتوصل الى الاستنتاج الذي ينص على ان مقدار الحرارة الناتجة، من مقدار معين من الشغل، لايعتمد على نوع او اصل الشغل فيما لو كان شغلاً ميكانيكياً او كهربائياً او غيرها. ويعتبر هذا الاستنتاج اساس موضوع المكافىء الميكانيكي للحرارة (Mechanical Equivalent of Heat)، اي ان هناك نسبة ثابتة (definite) بين مقدار الشغل المصروف ومقدار الحرارة الناتجة منه.

بما انه يمكن تحويل مقدار معين من الشغل الى مقدار معين من الحرارة لذا فأن كلا من الشغل والحرارة يجب ان يكونا مظهران لنفس الشيء الا وهو الطاقة، وعليه فمن البديهي ان يشمل قانون حفظ الطاقة الحرارة والشغل مع باقي اشكال

الطاقة في المجموع الكلي للطاقة المحفوظة. وكما هو الحال بالنسبة للشغل فان الحرارة تعتمد، كذلك على الاسلوب الذي انجز به التغير للتحول في الحالة الابتدائية والى الحالة النهائية كأن يكون تغيراً كظيماً او تحت درجة حرارة ثابتة او غيرهما. لهذا السبب يعتبر تفاضل الحرارة (dq) وتفاضل الشغل (dw) تفاضلاً تاماً (Exact Differential)، بل ان كل منهما عبارة عن تفاضل غير تام (Inexact Differential) لان قيم تكاملها الخطي تعتمد على الاسلوب الذي اتبع لانجاز التغير بالاضافة الى نقطتي البداية والنهاية لذلك التحول كما ذكر سابقاً في موضوع الشغل.

بالنسبة الى الاشارة التي تسبق (q) فأن الاشارة الموجبة تعني الحرارة الممتصة من قبل المنظومة، في حين الاشارة السالبة التي تسبق (q) تعني الحرارة المفقودة من قبل المنظومة.

10.2 حفظ الطاقة والقانون الاول للدينمية الحرارية
(Conservation of Energy and the first Law of Thermodynamics)

ان الاخفاق في بناء ماكنة يمكن ان تعطي باستمرار شغلاً من دون اللجوء الى تزويدها بطاقة من مصدر خارجي او دون ان تعاني نفسها اي تغيير ادى الى قبول فكرة عدم امكانية انتاج طاقة من نوع معين دون اختفاء مقدار مكافيء من طاقة من شكل اخر، اي عدم امكانية الحصول على الحركة الابدية من النوع الاول. (Perpetual motion of the first kind).

ان هذا الاخفاق للحصول على الحركة الابدية اضافة الى ظاهرة تكافيء الشغل والحرارة ادت الى استنباط قانون حفظ الطاقة الذي يطلق عليه بالقانون الاول للدينمية الحرارية الذي ينص على ان المجموع الجبري لكل التغيرات الطاقية في مجموعة معزولة يساوي الى صفر، اي ان هناك الطاقة الكلية لمنظومة معزولة تكون ثابتة ولو انه من المحتمل ان تكون هناك تحولات طاقية من شكل لاخر. معنى هذا ان اي تغير في طاقة منظومة يجب ان يقابله تغيير مكافيء بالاتجاه المعاكس في طاقة المحيط. وليس من الضروري ان يكون التغيير في نفس الشكل من الطاقة اذ انه يمكن ان يكون في اكثر من شكل واحد لكن يجب ان تكون مقادير التغيرات الطاقية

متكافئة في المنظومة والمحيط . الذي يفهم مما تقدم ان هناك عملية تعويض طاقية بين المنظومة والمحيط بحيث يكون التغير في الطاقة الكلية لها مساوٍ الى صفر . في الحقيقة ان صلاحية وعمومية القانون الاول تأتي من توافق النتائج العملية مع القانون المنصوص اعلاه .

قبل كتابة الصيغة الرياضية للقانون الاول للدينمية الحرارية فمن الضروري التكلم بعض الشيء عن الطاقة الداخلية (Internal Energy) للمنظومة التي يرمز لها بالحرف (U)*. والطاقة هي عبارة عن دالة للطبيعة الكيميائية للمادة ودرجة حرارتها، واحياناً ضغط وحجم المنظومة، لذا فهي الطاقة التي تمتلكها المنظومة والتي تشمل الطاقة الانتقالية والاهتزازية والدورانية للجزيئات وطاقة الاواصر والالكترونات والنوى والذرات . اي ان الطاقة الداخلية هي صفة مميزة للمنظومة . ومن خواص الطاقة الداخلية لمنظومة كونها دالة حالة، بمعنى اخر ان قيمتها تعتمد على حالة المنظومة وليس على ماضيها وعلى ماكانت عليه، لذا فأن التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) لمنظومة لايعتمد على الاسلوب الذي اتبع لانجاز ذلك التغيير، بل يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية لها، لذلك فأن (dU) يعتبر تفاضلاً تاماً . وان التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) لمنظومة عند تحولها من الحالة الابتدائية (A) والى الحالة النهائية (B) تساوي :

$$\Delta U = U_B - U_A \qquad \text{....(2-23)}$$

ان مقدار التغير الذي يحصل للطاقة الداخلية (ΔU) لمنظومة مغلقة، على سبيل المثال، يحدده مقدار الشغل المنجز من قبل المنظومة او الشغل المنجز عليها اضافة الى مقدار الحرارة الذي تشعه او تمتصه المنظومة . اي ان مقدار التغير في الطاقة الداخلية يساوي مقدار الشغل مضافاً اليه مقدار الحرارة . فعندما تقوم المنظومة بالشغل فأن طاقتها الداخلية تقل بنفس مقدار الشغل الذي انجزته، في حين تزداد طاقتها الداخلية بنفس مقدار الشغل الذي ينجز عليها . وعندما تضاف حرارة الى منظومة فأن طاقتها الداخلية تزداد بنفس مقدار الحرارة المضافة وفي حالة سلب مقدار معين من الحرارة من منظومة فأن طاقتها الداخلية تقل بنفس مقدار الحرارة المسلوبة .

---

* في بعض المصادر والكتب يستخدم الحرف (E) للدلالة على الطاقة الداخلية لمنظومة .

لنتصور الآن منظومة انجز عليها شغل مقداره (dw) واضيفت اليها حرارة مقدارها (dq)، ففي هذه الحالة تكتسب طاقة مقدارها (dw)، بسبب الشغل المنجز عليها، اضافة الى طاقة مقدارها (dq)، بسبب الحرارة المنقولة اليها. اي ان مقدار الزيادة الحاصلة في طاقة المنظومة تساوي الى (dw + dq). ان هذه الزيادة في طاقة المنظومة وفقاً للقانون الاول للدينمية الحرارية تساوي الى مقدار الزيادة الحاصلة في الطاقة الداخلية للمنظومة (dU)، اي ان

$$dU = dq + dW \qquad .... (2\text{-}24)$$

أو

$$\Delta U = q + w \qquad ....(2\text{-}25)$$

وتمثل اي من المعادلتين (2 - 24) و (2 - 25) التعبير الرياضي للقانون الاول، حيث (ΔU) مقدار الزيادة في الطاقة الداخلية للمنظومة، (q) مقدار الحرارة المضافة و (W) مقدار الشغل المنجز على المنظومة. يمكن استنتاج اشارة كل من الشغل والحرارة من المعادلة (2- 25). من الضروري ان نؤكد بأن الحرارة المضافة (او الممتصة) تزيد من الطاقة الداخلية للمنظومة. وان الشغل المنجز على المنظومة يزيد من طاقتها الداخلية، لذا تكون اشارة (ΔU) موجبة. بينما الحرارة المسلوبة (او المشعة) من المنظومة تقلل من طاقتها الداخلية وكذا الحال بالنسبة للشغل الذي تقوم به المجموعة، وعليه تكون اشارة (ΔU) سالبة.

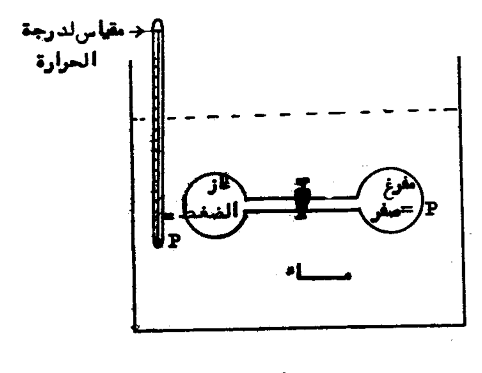
كما بينا سابقاً ان كلا من (dq) و (dw) يمثلان تفاضلاً غير تام لكن وفق القانون الاول. فأن المقدار (dq dw) والمعرف بـ (d U) يعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للمنظومة ولايعتمد على الاسلوب الذي تم به التغير، وهذا يعني ان المقدار (dw dq) يجب ان يكون تفاضلاً تاماً اي انه يساوي الى تفاضل دالة الحالة للمنظومة. ودالة الحالة هذه هي الطاقة الداخلية (U) للمنظومة وتفاضلها (dU) هو تفاضل تام. فلعملية دورية ووفقاً للقانون الاول للدينمية الحرارية (قانون حفظ الطاقة)، ان التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) يساوي صفر، وعليه فأن المقدار (q + w) لهذه العملية يجب ان يساوي صفراً ولو ان قيمتيها تعتمدان على الاسلوب الذي اتبع لانجاز التحولات. في الواقع ان فائدة القانون الاول لاتنحصر على ان dU تساوي الى (dq + dw) فقط فليس في ذلك شيء جديد اذ ان dU تقاس بمقدار التغير في (dq) و (dw) لكن جوهر القانون الاول يمكن في اختلاف خواص

التفاضل dU مقارنة مع (dq) و (dw). والقانون الاول للدينمية الحرارية قد عرف موضوع الطاقة بدلالة الشغل والحرارة وبين ان الطاقة الداخلية هي صفة دينمية حرارية بعكس الشغل والحرارة. اضافة الى ماتقدم فأن q و W و U هي كميات يمكن قياسها تجريبياً، في حين ان القيمة المطلقة للطاقة الداخلية (U) لايمكن تعيينها. ان التغير في الطاقة الداخلية للمنظومة نتيجة تحولها من حالة الى اخرى هو الذي يمكن تعيينه فقط.

11.2 الطاقة الداخلية لغاز مثالي ــ تجربة جي. بي. جول (J. p. Joule)

اجرى جول عام (1944) تجربة حول تمدد غاز مقابل ضغط مقداره صفر (P= صفر) وذلك باستخدام انائين يفصلهما صمام وضع في احدهما غاز تحت ضغط معين وفرغ الثاني، حيث كان الضغط فيه صفراً تقريباً. وبعد غمر الانائين مع الصمام في حمام مائي يمكن قراءة التغير في درجة حرارته بواسطة محرار. كما في الشكل (2-5). وبعد فتح الصمام وتمدد الغاز الى الاناء المفرغ، لاحظ جول ان درجة حرارة الماء المحيط بالانائين لم تتغير (اي ان ΔT = صفر). ان عدم حصول اي تغير في درجة حرارة الماء تعني انه لم يحدث انتقال حرارة الى المحيط جراء هذه العملية، اي ان (q) يجب ان تساوي صفراً. وبما ان تمدد الغاز كان مقابل ضغط مساو الى صفر، لذا فأن الشغل يجب ان يساوي الى صفر، كذلك ($W = P\,dv = O \times dv = O$) وبالنتيجة فان

$$\Delta U = q + W = 0 + 0 = 0 \qquad \ldots(2\text{-}26)$$



الشكل (2-5)

اي انه لم يحدث تغيير في الطاقة الداخلية للمنظومة نتيجة هذه العملية. في الواقع ان التغير في درجة الحرارة (ΔT) يساوي الى صفر فقط في حالة الغازات المثالية، لكن في حالة الغازات الحقيقية المفروض ان (ΔT) لاتساوي الى صفر (ان عدم تمكن جول من ملاحظة اي تغير في درجة الحرارة يرجع في الواقع الى السعة الحرارية العالية للماء نسبة للسعة الحرارية للهواء، حيث يتعذر قياس الفروقات القليلة في درجة الحرارة)، اي ان (q) لاتساوي صفراً وتكون لها قيمة معينة. وكلما اقترب سلوك الغاز من السلوك المثالي اقتربت قيمة (q) من الصفر، لذا وفقط في حالة التمدد الحر للغاز المثالي تكون قيمة (q) مساوية الى الصفر. ان الطاقة الداخلية للغاز في هذه الحالة تعتمد على متغيرين هما الحجم (v) ودرجة الحرارة (T). اي ان

$$U = f(T,V)$$

وتفاضل هذه المعادلة يعطي :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad \text{....(2-27)}$$

وفي حالة تمدد غاز مقابل ضغط مساو الى صفر فأن التغير في الطاقة الداخلية للغاز يساوي صفر، وعليه تصبح المعادلة (2-27) كما يلي :

$$dU = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) dT \qquad \text{....(2-29)}$$

وكما بينا اعلاه فأن (dT) لهذه العملية يساوي صفر، لذلك فأن المعادلة (2-28) تختزل الى .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \qquad \text{....(2-29)}$$

بما ان هناك تمدد في حجم الغاز، لذا فأن (dV) لايمكن ان يساوي صفر ولذلك فيجب ان يكون :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{....(2-30)}$$

ان الذي يمكن استنتاجه من المعادلة (2-30) هو ان الطاقة الداخلية

للمنظومة لاتعتمد على التغير في الحجم (V) عند ثبات درجة الحرارة (T) . هذا وان صلاحية المعادلة (2-30) تكون قائمة فقط في حالة ان (ΔT) تساوي صفر ، ولايحدث ذلك الا في حالة الغاز المثالي . في الحقيقة ان الطاقة الداخلية (U) لغاز مثالي ، كذلك ، لاتعتمد على الضغط عند ثبات درجة الحرارة ، اي ان :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad ....(2\text{-}31)$$

ان صحة المعادلتين (2-30) و (2-31) بالنسبة للغازات المثالية يعزى الى احدى فرضيات النظرية الحركية الجزيئية للغازات المثالية والتي تنص على انعدام قوى التجاذب والتنافر بين الجزيئات مهما اختلفت المسافات الفاصلة بينها . لذلك لاتتغير الطاقة الداخلية للغاز المثالي بتغير الضغط او الحجم عند ثبات درجة الحرارة ، بينما وجود مثل هذه القوى بين جزيئات الغاز الحقيقي يجعلها تعتمد على ضغط او حجم الغاز عند ثبات درجة الحرارة ، ولهذا السبب فأن المعادلتين (2-30) و (2-31) تعد كل منهما كأحد المعايير لسلوكية الغاز المثالي .

12.2 الطاقة الداخلية لعملية تحت حجم ثابت (ΔU) والحرارة تحت حجم ثابت (q_v)

في حالة تمدد غاز مقابل ضغط خارجي ($P_{ext.}$) فأن المعادلة (2-24) تصبح :

$$dU = dq + P_{ext}\, dv \qquad ...(2\text{-}32)$$

واذا كانت تحت حجم ثابت فان التغير في الحجم (dv) يصبح صفرا (اي dv = صفر) والمقدار pdv يكون مساوياً الى صفر ، وعليه تصبح المعادلة (2-32) كما يلي :

$$dU = dq_v \qquad ....(2\text{-}33)$$

حيث q تمثل الحرارة الممتصة تحت حجم ثابت. وعند تكامل المعادلة (2-33) نحصل على :

$$U_2 - U_1 = \Delta U = q_v \qquad (2\text{-}34)$$

يتبين من ذلك ان التغير الحاصل في الطاقة الداخلية (ΔU) لمنظومه لاتقوم بشغل يساوي الى مقدار الحرارة الممتصة او المفقودة (q_v). ويفاد من المعادلة (2-34) في حساب التغير في طاقة التفاعلات الكيميائية التي تجرى تحت حجم ثابت وذلك من قياس التغير في الحرارة، ويستخدم لهذا الغرض مسعر خاص يعرف بمسعر الاحتراق Bomb Calorimeter .

13.2 الانثالبية (H) Enthalpy

لنحاول الان معرفة التغير الحراري الذي يصاحب العمليات التي تجرى تحت ضغط ثابت والتي هي حال معظم التفاعلات الكيميائية التي تجرى مفتوحة للضغط الجوي، حيث يعتبر عنا الضغط المسلط ضغطاً ثابتاً ومساوياً الى الضغط الجوي. لنتصور الان منظومة (غاز) تحت ضغط ثابت وان الشغل الوحيد الذي يمكن ان تقوم به المنظومة هو من نوع الشغل ($P \Delta V$) الحاصل نتيجة تغير في الحجم. ان الشغل المنجز (dW) نتيجة تمدد المنظومة من حجم ابتدائي (V_1) الى حجم نهائي (V_2) تحت ضغط ثابت (P) يساوي الى :

$$dw = - \int_{V_1}^{V_2} P\, dV$$

بما ان (P) مقدار ثابت فأن تكامل المعادلة اعلاه يعطي المعادلة التالية :

$$w = - P (V_2 - V_1)$$

وعليه فأن المعادلة (2-25) تصبح بعد اعادة ترتيبها كما يلي :

$$q_P = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1) \qquad ....(2\text{-}35)$$

حيث (q_p) تمثل مقدار الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت و U_1 و U_2 الطاقة الداخلية الابتدائية والنهائية للمنظومة على التوالي. وبأعادة كتابة المعادلة (2-35) نحصل على :

$$q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + P V_1) \quad .....(2\text{-}36)$$

كما ذكرنا ان V، P و U تمثل دوال حالة، لذا فأن المقدار $(U + PV)$ دالة حالة كذلك ويرمز له بالحرف (H) ويعرف بالانثالبية. اي ان :

$$H = U + P V \quad .....(2\text{-}37)$$

وعليه تصبح المعادلة (2-36)، بعد التعويض عن المقدار $(U_1 + PV_1)$ بالدالة (H_1) والمقدار $(U_2 + PV_2)$

وبالدالة (H_2)، كما يلي :

$$q_P = H_2 - H_1 = \Delta H \quad .....(2\text{-}38)$$

او

$$dq_P = dH \quad .....(2\text{-}39)$$

H_1 و H_2 تمثلان انثالية المنظومة في الحالة الابتدائية والنهائية على التوالي. يتضح مما تقدم ان التغير في انثالبية منظومة (ΔH) عند تحولها من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية يساوي الى مقدار الحرارة الممتصة او المنبعثة تحت ضغط ثابت شريطة ان يكون الشغل المنجز هو من نوع $(P\Delta V)$ فقط.

استناداً الى ماتقدم فقد حصلنا على مقياس تجريبي للتغير الحراري الذي يحصل تحت ضغط ثابت، وهذا المقياس هو الانثالبية التي هي عبارة عن دالة داينمية حرارية جديدة تعتمد قيمتها على الحالة الابتدائية والنهائية للمنظومة، اي انها كما ذكرنا دالة حالة.

الان اذا اجرينا تفاضلاً على المعادلة (2-37) فسنحصل على :

$$dH = dU + PdV + Vdp \qquad .....(2\text{-}40)$$

لايجاد التغير في الانثالبي (H) نتيجة التحول من الحالة الأبتدائية الى الحالة النهائية نجرى تكامل المعادلة (2-40)، وبما ان العملية تحت ضغط ثابت (اي dP = صفر) فأن المقدار VdP يصبح صفراً وبذا تختصر المعادلة (2-40) الى

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{U_1}^{U_2} dU + \int_{V_1}^{V_2} P\,dV \qquad .....(2\text{-}41)$$

او ان

$$\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V \qquad .....(2\text{-}42)$$

وبأعادة ترتيب المعادلة (2-42) نحصل على

$$\Delta H - \Delta U = P\,\Delta V \qquad .....(2\text{-}43)$$

او

$$q_p - q_V = P\Delta V \qquad .....(2\text{-}44)$$

اي ان الفرق بين الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت والحرارة الممتصة تحت حجم ثابت وفقاً للمعادلتين (2-43) و (2-44) يساوي الشغل المنجز (P Δ V) .
وبما ان الانثالبية هي دالة حالة ، فعليه :

$$\Delta H = H_2 - H_1 \qquad ....(2\text{-}45)$$

حيث (H_1) الانثالبية في الحالة الابتدائية و (H_2) الانثالبية في الحالة النهائية ، ومن المعادلتين (2-45) و (2-37) نحصل على المعادلة التالية :

$$\Delta H = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

وباعادة ترتيبها ينتج

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

او

$$\Delta H = \Delta U + P_2v_2 - P_1v_1 \qquad .....(2\text{-}46)$$

في حالة ثابت الضغط، اي ان $P = P_2 = P_1$، فأن المعادلة (46-2) تختصر الى المعادلة (42-2)، على اعتبار ان $\Delta V = V_2 - V_1$، وبواسطتها يحسب ΔH لعملية تحت ضغط ثابت. لكن في الظروف التي لاتكون تحت ضغط ثابت، اي ان $P_2 \neq P_1$، فأن (ΔH) لازال لها قيمة معينة وفي هذه الحالة تحسب قيمتها بواسطة المعادلة (46-2). كذا الحالة بالنسبة الى ΔU فأن لها قيمة معينة ايضاً في العمليات التي لاتكون تحت حجم ثابت. وفقط تحت ضغط ثابت فأن ΔH تساوي الى q_p و ΔU تساوي الى qV تحت حجم ثابت.

في حالة المواد الصلبة والسائلة التي لاتعاني تغيراً ملحوظاً في الحجم، فأن (ΔH) و (ΔU) تكون لها قيم متشابهة جداً للعمليات التي تشمل على مثل هذه المواد، لكن بالنسبة للعمليات التي تشمل على غازات فأن قيمة ΔH تختلف عن قيمة ΔU والفرق بينهما معطى بالمعادلة (43-2).

في حالة التفاعلات الغازية التي تتضمن تغيراً في عدد مولات الغازات نتيجة للتفاعل، وكمثال على ذلك التفاعل النظري التالي:

$$n_A A_g \rightarrow n_B B_g$$

حيث A يمثل المادة المتفاعلة في الحالة الغازية كما يدل الحرف (g) (الحرف الاول من الكلمة gas التي تعني غاز) الواقع عند اسفل الحرف A من الجهة اليمنى، و n_A عدد مولات المادة A، B يمثل المادة الناتجة في الحالة الغازية و n_B عدد مولاتها. فعند ثبات الضغط ودرجة الحرارة ووفقاً للمعادلة العامة للغازات المثالية فأن:

$$P V_A = n_A RT \qquad ....(2\text{-}47)$$

و

$$PV_B = n_B RT \qquad ...(2\text{-}48)$$

وبطرح المعادلة (47-2) من المعادلة (48-2) ينتج:

$$P V_B - P V_A = n_B RT - n_A RT$$

او

$$P\,\Delta V = \Delta n\,RT \quad ....(2\text{-}49)$$

حيث ΔV التغير في الحجم و Δn التغير في عدد المولات للتفاعل الغازي. والان بالتعويض عن $(P\,\Delta V)$ في المعادلة (2-43) بما يساويها من المعادلة (2-49) نحصل على :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta\,nRT \quad ....(2\text{-}50)$$

او

$$q_p = q_V + \Delta\,nRT \quad ....(2\text{-}51)$$

مثال (7)

اذا علمت ان حرارة الاحتراق لغاز الميثان (CH_4) تحت حجم ثابت، مقاسة بالمسعر، تساوي الى (211613-) سعرة / مول في درجة حرارة 25مْ احسب حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت (ΔH) للتفاعل في نفس درجة الحرارة .

الحل

يجب ان نكتب قبل كل شيء المعادلة المتعادلة لاحتراق غاز الميثان بواسطة غاز الاوكسجين. فاحتراق اية مادة هايدروكاربونية احتراقاً تاماً يعطي غاز ثاني اوكسيد الكاربون وماء. وعليه فأن المعادلة المتعادلة لاحتراق غاز الميثان بالاوكسجين تكون :

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(1)} \quad ...\Delta U = -211613\ \text{cal}$$

حيث الحرف (I) يدل على ان المادة في الحالة السائلة (الحرف ا من الكلمة (Iiquid) التي تعني سائل). لذا فأن المواد المبينة في المعادلة اعلاه التي هي في الحالة الغازية هي (CH_4)، (O_2) و (CO_2) في حين ان (H_2O) هو في الحالة السائلة، وعليه فأن التغير في عدد المولات (Δn) نتيجة الاحتراق التام لمول واحد من الميثان في المعادلة المتعادلة يساوي الى :

$$\Delta n = n_{CO_2} - (2n_{O_2} + n_{CH_4}) = 1 - 2 - 1 = -2$$

اصبح الان من الممكن حساب (ΔH) للتفاعل اعلاه وذلك باستخدام المعادلة (50-2) والتعويض عن قيمتي (ΔU) و (T) .

من المفيد ان نذكر ان قيمة (ΔU) المعطاة في المثال هي للاحتراق التام لمول واحد من الميثان ، وعليه فأن :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n\, RT$$

$$\Delta H = -211613 + (-2\ \text{mol})\,(1.987\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298.16^{\circ}\ \text{K})$$

$$\Delta H = -212798\ \text{cal/mol}$$

$$= -212.798\ \text{kcal/mol}$$

يلاحظ ان قيمة (ΔH) المستحصلة هي لاحتراق مول واحد من غاز الميثان ايضاً .

لقد ذكرنا انفاً ان تساوي (ΔH) و (q_p) ، المعادلة (38-2) ، يكون فقط للعمليات التي تتم تحت ضغط ثابت . وعليه اذا فقدت المنظومة حرارة (q_p) فأن قيمة (ΔH) تصبح مقداراً سالباً ، وهذا يعني ان (H_1) تكون اكبر من (H_2) ، المعادلة (38-2) . بصورة عامة ان العمليات التي تكون فيها (q_p) و (ΔH) مقدارين سالبين فيطلق عليها بالعمليات الباعثة للحرارة (exothermic) . اما في حالة ان (ΔH) و (q_p) يحملان الاشارة الموجبة فتعرف مثل هذه العمليات بالعمليات الماصة للحرارة (endothermic) .

14.2 السعة الحرارية Heat Capacity (C)

من المعلوم انه عند جلب جسمين مختلفين في درجتي حرارتيهما في حالة تماس مع بعضهما الاخر تنتقل الحرارة من احد الجسمين الى الاخر مسببة تغيراً في درجة حرارة الجسم الذي انتقلت اليه . في الحقيقة ان مقدار الحرارة التي يمتصها جسم (في اية درجة حرارة غير درجة حرارة انصهاره او تبخره .... الخ) تتناسب مع التغير في درجة الحرارة . فاذا فرضنا ان انتقال مقدار (dq) من الحرارة الى جسم ادت الى تغير درجة حرارته بمقدار $(dT = T_2 - T_1)dT$ فأن

$$dq \propto dT \qquad \ldots(2\text{-}52)$$

او

$$dq = C\,dT = C\,(T_2 - T_1) \qquad ....(2\text{-}53)$$

حيث C ثابت التناسب ويعرف بالسعة الحرارية لذلك الجسم ويتناسب مع كتلة المادة التي تعاني التغير في درجة الحرارة . ويطلق على السعة الحرارية للغرام الواحد بالحرارة النوعية وللمول الواحد من المادة بالسعة الحرارية المولارية . من المعادلة (2-53) تكون :

$$C = \frac{dq}{dT}$$

يلاحظ من المعادلة (2-54) كيف ان السعة الحرارية (C) تعتمد على درجة الحرارة ، لذلك فأن قيمة (C) لاتبقى ثابتة على مدى كبير من درجة الحرارة . وعليه فلتعريف (C) فأن من الضروري ان يكون (dT) صغير ، اي ان قيمة T_2 تقترب من قيمة T_1 ، والافأن قيمة (C) لاتبقى ثابتة عندما تكون قيمة T_2 اكبر بكثير من قيمة T_1 .

بما ان كمية الحرارة الممتصة او المنبعثة (q) تعتمد على الاسلوب الذي اجرى به التغير ولاتعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للمنظومة ، وان تعريف السعة الحرارية يكون في درجة حرارة (T) ، لذا فأن قيمة السعة الحرارية ستعتمد ، كذلك ، على الاسلوب الذي انجز به التغير كأن تكون العملية قد اجريت تحت حجم ثابت او ضغط ثابت .

السعة الحرارية تحت حجم ثابت (C_v) :

عند اجراء عملية تحت حجم ثابت يرمز للسعة الحرارية بالرمز (C_v) وللحرارة الممتصة بالرمز (q_v) . وبذلك تكتب المعادلة (2-54) كما يلي :

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} \qquad ....(2\text{-}55)$$

وبما ان العملية اجريت تحت حجم ثابت فأن المعادلة (2-33) تنص على ان :

$$dq_v = dU_v \qquad .... (2\text{-}33)$$

وعليه تصبح المعادلة (2-55)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad (2\text{-}56)$$

او ان

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v\, dT \qquad ....(2\text{-}57)$$

فاذا كانت قيمة (C_v) ثابتة على مدى درجات الحرارة فأن تكامل المعادلة (2-57) يعطي

$$U_2 - U_1 = \Delta U = C_v\, \Delta T \qquad ....(2\text{-}58)$$

يلاحظ من المعادلة (2-56) ان (C_v) تعبر عن معدل تغير الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة تحت حجم ثابت. ويفاد من المعادلة (2-57) في حساب التغير في الطاقة الداخلية لمنظومة من سعتها الحرارية تحت حجم ثابت وعلى مدى من درجات الحرارة.

السعة الحرارية تحت ضغط ثابت (C_p):

يرمز للسعة الحرارية تحت ضغط ثابت بالرمز (Cp) وعليه تصبح المعادلة (2-54) كالاتي:

$$C_p = \frac{dq_p}{dT} \qquad ....(2\text{-}59)$$

ولعملية تحت ضغط ثابت فأن المعادلة (2-39) تشير الى ان

$$dq_p = d\,H_p$$

وعليه تصبح المعادلة (2-59) كما يلي:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad ....(2\text{-}60)$$

او ان

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p\, dT \qquad ....(2\text{-}61)$$

واذا اعتبرنا ان (Cp) لاتتغير على مدى درجات الحرارة المعطاة فأن تكامل المعادلة (61-2) يعطي

$$H_2 - H_1 = \Delta H = C_p \, \Delta T \qquad (2\text{-}62)$$

يلاحظ ان (C_p) ، وفقاً للمعادلة (60-2) ، تعبر عن معدل تغير الانثالبية مع درجة الحرارة تحت ضغط ثابت . وان المعادلة (62-2) تستخدم في حساب (Δ H) لمنظومة على مدى من درجات الحرارة وذلك من قيمة (C_p) للمنظومة . من المعادلتين (39-2) و (41-2) فأن :

$$dH = dq_p = dU + P\,dV \qquad ....(2\text{-}63)$$

وبتعويض المعادلة (63-2) في المعادلة (60-2) ينتج ان :

$$C_p = \frac{dU + P\,dV}{dT} \qquad ...(2\text{-}64)$$

وعندما تكون عملية امتصاص الحرارة تحت ضغط ثابت وبصورة رجوعية فانه يمكن كتابة المعادلة (64-2) كالاتي :

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad ....(2\text{-}65)$$

وبتفاضل المعادلة (37-2) مع (T) بثبوت (P) نحصل على :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\delta T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad ....(2\text{-}66)$$

ومن المعادلتين (65-2) و (66-2) نحصل على المعادلة (60-2) التي تعطي التعريف الدينمي الحراري للسعة الحرارية تحت ضغط ثابت .

في كثير من الاحيان تفرض في حسابات الدينمية الحرارية فأن الضرورة تحويل احد السعتين الحراريتين الى الاخرى ، كأن يكون ايجاد قيمة (C_v) من قيمة (C_p) او العكس . لذلك من الضروري معرفة الفرق بين (C_p) و (C_v) وللتوصل الى ذلك نطرح المعادلة (56-2) من المعادلة (60-2) لنحصل على :

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \ldots\ldots(2\text{-}67)$$

وبالتعويض عن (H) بما يساويها من المعادلة (2-37) تصبح المعادلة (2-67) كما يلي :

$$C_p - C_V = \left[\frac{\partial (U + PV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \ldots\ldots(2\text{-}68)$$

والتي تعطي المعادلة :

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \ldots(2\text{-}69)$$

بما ان المتغيرات التي يمكن ان تصف (U) هي P و V و T ، لكن ثبات احدها كالضغط مثلاً فيمكن كتابة (U) كدالة لـ (T) و (V) كما يلي :

$$U = f(V,T)$$

وبتفاضل المعادلة ينتج :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad \ldots(2\text{-}70)$$

الآن اذا قسمنا طرفي المعادلة (2-70) على dT وافتراض حالة ثبوت الضغط نحصل على :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (2\text{-}71)$$

وبالتعويض عن $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ في المعادلة (2-69) بما يساويها من المعادلة (2-71) تنتج المعادلة التالية :

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad \ldots(2\text{-}72)$$

والتي تختصر الى :

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \ldots(2\text{-}73)$$

من تجربة جول لغاز مثالي فأن المقدار $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ يسنوي صفراً. وعليه فأن الحد الاول من الطرف الايمن للمعادلة (2-73) يصبح مساوياً الى صفر وبذا تصبح المعادلة

(2-73) كما يلي :

$$C_p - C_V = P (\frac{\partial V}{\partial T})_P \qquad ....(2-74)$$

وبالافادة من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية :

$$PV = n\,RT$$

واجراء التفاضل عليها بالنسبة الى (T) بثبوت الضغط فأننا نحصل على :

$$P (\frac{\partial V}{\partial T})_P = n\,R \qquad ....(2-75)$$

وبتعويض المعادلة (2-75) في المعادلة (2-74) ينتج ان :

$$C_P - C_V = n\,R \qquad ....(2-76)$$

ولمول واحد من الغاز فأن :

$$C_p - C_V = R \qquad ...(2-77)$$

(للتمييز بين السعة الحرارية لعدد من المولات من تلك للمول الواحد توضع فتحة على السعة الحرارية للمول الواحد مثل $\overline{C}_V$ و $\overline{C}_P$. بالنسبة الى وحدات السعة الحرارية المولارية فهي جول مول$^{-1}$ مط$^{-1}$ او سعرة مول$^{-1}$ مط$^{-1}$

15.2 اعتماد السعة الحرارية على درجة الحرارة

في الواقع انه من غير الممكن تخمين القيم العددية للسعات الحرارية اعتماداً على الدينمية الحرارية. الا انه في بعض الحالات وبالاعتماد على الميكانيك الاحصائي (Statistical Mechanics) يكون من الممكن حساب السعات الحرارية لبعض المواد من المعلومات الطيفية ونتائج هذه الطريقة تكون جيدة بالنسبة للجزيئات الغازية البسيطة، الا ان الطريقة المباشرة للحصول على السعات الحرارية هي بواسطة

القياسات المسعرية وهي الطريقة المستخدمة لتعيين معظم السعات الحرارية. في الحقيقة ان السعات الحرارية، خصوصاً بالنسبة للجزيئات الغازية المعقدة (المتعددة الذرات)، تتغير مع درجة الحرارة ولهذا فأن هناك معادلات وضعية **(Emperical Equations)** لربط السعات الحرارية المقاسة لهذه الغازات على مدى معين من درجات الحرارة، ومن هذه المعادلات الوضعية المعادلة التالية :

$$cp = a + bT + cT^2 + ... \qquad ....(2\text{-}78)$$

حيث c ، b ، a هي معاملات تكيف بحيث تعطي قيم مطابقة للمعلومات. هذا وان لكل غاز قيم معينة من المعلومات، الجدول (1-2)، تجعل من الممكن حساب (C_p) لغاز في اية درجة حرارية. وهناك معادلات وضعية بأشكال اخرى منها المعادلة :

$$cp = a' + b'T + \frac{c'}{T^2} + \qquad ....(2\text{-}79)$$

حيث a^1 ، b^1 ، c^1 هي الأخرى معاملات خاصة لكل غاز.

(الجدول 1-2) المعاملات في المعادلة الوضعية (2-78) للسعات الحرارية لبعض الغازات تحت ضغط ثابت (C_p بوحدة جول مول$^{-1}$ **(درجة مطلقة)**$^{-1}$)

$10^7 \times c$	$10^3 \times b$	a	مدى درجة الحرارة °K	المادة (غاز)
20.1	0.836-	29.07	1500-273	H_2
38.6-	12.98	25.72	1500-273	O_2
0.04-	5.23	27.30	1500-273	N_2
2.72-	10.14	31.70	1500-273	CI_2
11.8	9.61	30.36	1500-273	H_2O
148.3-	43.5	26.00	1500-273	CO_2
180-	75.5	14.15	1500-273	CH_4
15.5	1.82	28.17	1500-273	HCI
1355-	438.9	30.60	1500-273	$n.C_6H_{14}$
1100-	32.6	1.18-	1500-273	C_6H_6

ان مدى درجات الحرارة المبين في الجدول (1-2) هو المدى الذي يصح فيه تطبيق المعادلة (2-78) لحساب (C_p). بالنسبة الى قيم (C_v) فأنه من الممكن الحصول عليها من قيم (C_p) باستخدام المعادلة (2-77).

لحساب (ΔH) لمادة من قيم (C_p) على مدى من درجات الحرارة تستخدم المعادلة (2-60) لهذا الغرض وتجرى عملية تكامل لـ (C_p) بين الحدين T_1 و T_2 لنحصل على المعادلة.

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \qquad \ldots(2\text{-}80)$$

وبالتعويض عن (C_p) في احدى المعادلات الوضعية، المعادلة (2-78)، ينتج:

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + \ldots) \, dT \qquad \ldots(2\text{-}81)$$

حيث H_1 و H_2 و T_1 و T_2 على التوالي انثالبية ودرجة الحرارة المطلقة للحالتين الابتدائية والنهائية، يمكن كتابة المعادلة (2-81) كما يلي:

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} a \, dT + \int_{T_1}^{T_2} bT \, dT + \int_{T_1}^{T_2} cT^2 \, dT \qquad \ldots(2\text{-}82)$$

وبما ان a و b و c مقادير ثابت فأن تكامل المعادلة (2-82) يعطي:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = a\,(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}\,(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}\,(T_2^3 - T_1^3) \qquad \ldots(2\text{-}83)$$

مثال (8)

عينة من غاز الهايدروجين كتلتها 20 غم سخنت من درجة حرارة 27 مْ الى درجة حرارة 127 مْ تحت ضغط ثابت . احسب ΔH و ΔV لهذه العملية .

الحل

الطريقة الاولى :ـــ تحسب اولاً (C_p) لغاز الهايدروجين في كل درجة حرارية من المعلومات الموجودة في الجدول (2-1) وباستخدام المعادلة (2-78) ، ومن معدل (C_p) بين درجتي الحرارة (27) و 127 م) تحسب (ΔH) باستخدام المعادلة (2-62) . تحسب (cp) في درجة حرارة (300) مطلقة كالاتي :

$$(cp)_{400^oK} = a + bT + cT^2$$

$$= 29.07 + (-0.836 \times 10^{-3})\ (300) + (20.1 \times 10^{-7})(300)^2$$

$$= 29.0\ J\ mol^{-1}\ K^o$$ (جول مول$^{-١}$ مط$^{-١}$)

وتحسب في درجة حرارة (400) مطلقة ، حيث تكون :

$$(cp)_{400^oK} = 29.07 + (-0.836 \times 10^{-3})\ (400) + (20.1 \times 10^{-7})\ (400)^2$$

$$= 29.057\ J\ mol^{-1}\ K^o$$

$$(cp)_{av.} = \frac{29.0 + 29.057}{2} = 29.029\ J\ mol^{-1}\ K^o$$

تنبيه : يجب تحويل درجة الحرارة من المئوية الى المطلقة قبل اجراء الحسابات . بما ان قيمة $(C_p)_{av.}$ هي للمول الواحد من الغاز و (ΔH) المراد حسابها هي لكمية الغاز الذي سخن ، لذا فأن المعادلة (2-62) تصبح :

$$\Delta H = n\ C_p\ \Delta H$$

حيث n عدد مولات الغاز . وعليه فأن (ΔH) لعملية تسخين (20) غم من غاز الهايدروجين تساوي الى :

$$\Delta H = \frac{20}{2} \text{ mol} \times 29.029 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{0\,-1} \times (400 - 300) \text{ K}^{o}$$
$$= 29029 \text{ J} = 29.029 \text{ KJ}.$$

وهذا هو مقدار الحرارة اللازمة لعملية تسخين الغاز .

اما الطريقة الثانية (الطريقة المضبوطة والاكثر دقة) لحساب ΔH :ـــ
تحسب (ΔH) باستخدام المعادلة (2-80) ، او المعادلة (2-83) ، مباشرة بعد ضرب طرفها الايمن بعدد مولات الغاز المستخدم لتصبح المعادلة كالاتي :

$$\Delta H = n \int_{300}^{400} Cp\, dT$$

$$\Delta H = \frac{20}{2} \int_{300}^{400} (29.07 - 0.836 \times 10^{-3} T + 20.1 \times 10^{-7} T^{2})\, dT$$

$$\Delta H = 10\,(29.07)\,(400 - 300) - \frac{1}{2}\,(0.836 \times 10^{-3})\,(16 \times 10^{4} - 9 \times 10^{4}) + \frac{1}{3}\,(20.1 \times 10^{-7})\,(64 \times 10^{6} - 27 \times 10^{6})$$
$$= 29052 \text{ J} = 29.025 \text{ kJ}.$$

ويحسب (ΔV) لهذه العملية باستخدام المعادلة (2-58) كما يلي :

$$\Delta_V = C_V \Delta T$$

وعليه يستوجب اولاً حساب معدل قيمة $(C_v)_{av.}$ على مدى درجات الحرارة 300-400 مطلقة ، ويتم ذلك من قيمة $(C_p)_{av.}$ المحسوبة اعلاه والمعادلة (77.2) .

$$(C_v)_{av} = (Cp)_{av} - R = 29.029 - 8.31$$
$$= 20.719 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

اذن

$$\Delta V = \frac{20}{2} \times 20.719 \times (400 - 300)$$
$$= 20719 \text{J} = 20.719 \text{ kJ}.$$

يلاحظ في هذه الحسابات ان ΔH تزيد على ΔV بمقدار 8310 جول وهذا المقدار يساوي عدد مولات الغاز (10 مولات) مضروبة بـ R (8.31 جول مول$^{-1}$ درجة مطلقة$^{-1}$) (اي الفرق بين C_p و C_v) مضروباً بالفرق بين درجتي الحرارة (100 درجة حرارية) اي ان :

$$\Delta H - \Delta U = 29029 - 20719 = 8310 \text{ J} = (10 \times 8.31 \times 100) \text{ J}$$

16.2 تطبيقات اخرى للقانون الاول للدينمية الحرارية على الغازات المثالية :

تكلمنا، مع الشرح، اعلاه عن بعض تطبيقات القانون الاول للدينمية الحرارية من الغازات المثالية، وسنبين فيما يلي تطبيقات اخرى للقانون الاول على الغازات المثالية .

تغير حجم او ضغط غاز مثالي بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة :ـ

تنص المعادلتان (30-2) و (31-2) ان الطاقة الداخلية (U) لغاز مثالي لاتتغير بتغير حجم او ضغط الغاز اذا تمت العملية تحت درجة حرارة ثابتة (عملية ثابتة درجة الحرارة)، اي انه لأية عملية ثابتة درجة الحرارة تشمل غاز مثالي تكون :

$$\Delta U = 0 \qquad \text{....(2-84)}$$

كذلك بالنسبة الى الانثالبية لغاز مثالي ولكونها دالة لدرجة الحرارة فقط، بسبب ان طاقة الغاز المثالي وحاصل ضرب ضغطه في حجمه (Pv) هما دالتان لدرجة الحرارة فقط، فأن :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{....(2-85)}$$

اي انه لأية عملية ثابتة درجة الحرارة فأن :

$$\Delta H = 0 \qquad \text{....(2-86)}$$

لتمدد غاز مثالي بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة (الشغل المنجز يمثل اقصى شغل ($W_{max.}$) يمكن ان يقوم به الغاز) فأن تعويض المعادلة (2-84) في المعادلة (2-25) يعطي :

$$0 = q_{rev} + W_{max} \qquad ....(2\text{-}87)$$

او ان

$$q_{rev} = - W_{max} \qquad ....(2\text{-}88)$$

حيث $q_{rev.}$ تمثل الحرارة الممتصة في العملية الرجوعية . اي ان ، وفقاً للمعادلة (2-88) ، الشغل المنجز من قبل الغاز (المنظومة) يساوي الى الحرارة الممتصة . بما ان عملية تمدد الغاز المثالي هي رجوعية ثابتة درجة الحرارة فأن الشغل المنجز (W_{max}) يعطى بالمعادلة (2-16) ، وتصبح المعادلة (2-88) كالاتي :

$$q_{rev.} = n\,RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad ...(2\text{-}89)$$

او

$$q_{rev.} = 2.303\, n\,RT \log \frac{V_2}{V_1} \qquad ....(2\text{-}90)$$

وبدلالة الضغط الابتدائي والنهائي فأن :

$$q_{rev.} = 2.303\, n\,RT \log \frac{p_1}{p_2} \qquad ....(2\text{-}91)$$

وبواسطة المعادلتين (2-90) و (2-91) يمكن حساب الحرارة الممتصة لتمدد (n) مول من الغاز المثالي بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة او حساب اي حد اخر بدلالة الحدود الاخرى .

مثال (9)

تمدد **2.8** غرام من غاز النايتروجين بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة الى ان اصبح حجمه **24.6** لترا . فاذا علمت ان الضغط الابتدائي لغاز النايتروجين

يساوي (1) جو ودرجة الحرارة التي اجرى فيها التمدد هي (27) مئوي ، وعلى افتراض ان الغاز يسلك السلوك المثالي ، احسب كل من W و q و ΔU و ΔH .

الحل

بما ان العملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة ، لذا فأن الشغل المنجز يمثل اقصى شغل ويحسب بواسطة المعادلتين (2-16) او (2-18) . فلحساب (W_{max}) بواسطة المعادلة (2-16) :

$$W_{max} = -2.303\ n\ RT \log \frac{V_2}{V_1} \qquad \ldots.(2\text{-}16)$$

يحسب الحجم الابتدائي (v_1) للغاز اولا ، حيث يمكن الحصول عليه من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية كالاتي :

$$p_1 V_1 = n\ RT$$

حيث (p_1) الضغط الابتدائي ويساوي الى ضغط جوي واحد ، وعليه

$$1 \times V_1 = \frac{2.8}{28} \times 0.082 \times (273 + 27)$$

اذن

$v_1 = 2.46$ liter لتر

وبتعويض القيم المتوفرة للمعادلة (2-16) يحسب W_{max} :

$$W_{max} = -(2.303)(0.1\ \text{mol})(0.082\ 1\ \text{atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(300\ ^{o}\text{K}) \times \log \frac{24.6}{2.46}$$

$= -5.665$ l atm لتر جو

$= -137.28$ سعرة

$W_{max} = -574.137$ J جول

وهو يمثل مقدار الشغل المنجز من قبل الغاز ، وتدل الاشارة السالبة على ان الشغل قد انجز من قبل الغاز . بما ان عملية تمدد الغاز تمت تحت درجة حرارة ثابتة لذا فأن .

$$\Delta U = 0$$

وكذلك

$$\Delta H = 0$$

اما الحرارة الممتصة ($q_{rev.}$) فأنها تحسب وفق المعادلة (2-88)، اي ان

$$q_{rev.} = -W_{max} = 574.137 \text{ J.}$$

من الممكن الحصول على نفس القيم لـ (W_{max}) و (q_{rev}) بدلالة الضغط الابتدائي والضغط النهائي للغاز واستخدام المعادلة (2-18).

تغير حجم او ضغط غاز مثالي بعملية غير رجوعية ثابتة درجة الحرارة :

بما ان التغير يتم في درجة حرارة ثابتة فأن :

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

لذا، بغض النظر عن ان العملية غير رجوعية . ففي حالة تمدد غاز مثالي بعملية غير رجوعية ثابتة درجة الحرارة، فأن المعادلة (2-25) تصبح :

$$q_{irr.} = -W_{irr} \qquad \text{...(2-92)}$$

حيث $W_{irr.}$ الشغل المنجز بعملية غير رجوعية q_{irr} الحرارة الممتصة خلال العملية غير الرجوعية . وبتعويض المعادلة (2-22) في المعادلة (2-92) ينتج ان :

$$q_{irr} = n\,RT\,(1 - \frac{P_2}{P_1}) \qquad \text{...(2-93)}$$

او

$$q_{irr} = n\,RT\,(1 - \frac{V_1}{V_2}) \qquad \text{....(2-94)}$$

وعليه ففي المثال (6) **فأن الحرار المتصة تساوي الى**

$$\mathbf{q_{irr} = 2243.7 \text{ J}}$$ **(جول)**

و

$$\mathbf{\Delta U = \Delta H = 0}$$

17-2 التمدد الرجوعي الكظيم: (Adiabatic Reversible Expansion)

بما انه في العملية الكظيمة لايحدث تبادل حراري بين المنظومة ومحيطها، لذا فان:

$$dq = 0 \qquad ....(2\text{-}95)$$

وبتعويض المعادلة (2-95) في المعادلة (2-24) نحصل على ان:

$$U = 0 + dW = dW \qquad ....(2\text{-}96)$$

او ان

$$\Delta U = W \qquad .....(2\text{-}97)$$

يظهر من المعادلة (2-97) ان اي شغل منجز في عملية كظيمة يجب ان يتم على حساب الطاقة الداخلية للمنظومة. فعندما تقوم المنظومة بالشغل فأن، تبعاً للمعادلة (2-97)، الطاقة الداخلية للمنظومة سوف تنخفض ولكون درجة حرارة الغاز المثالي هي دالة لطاقته الداخلية، لذا تنخفض درجة حرارة الغاز المثالي الذي يعاني تمدداً بعملية كظيمة. في حين ترتفع درجة حرارة الغاز المثالي عندما يكون الشغل منجز عليه من قبل المحيط.

يمكن اشتقاق معادلة من المعادلة (2-97) يخضع لها اي غاز مثالي في اية مرحلة من مراحل تمدده بعملية رجوعية كظيمة. فلو فرضنا انه لدينا (n) مول من غاز مثالي ضغطه (p) وحجمه (v) وان حجمه قد تغير تغيراً ضئيلاً (dv) فان الشغل المنجز يساوي.

$$dW = - p\, dv \qquad ....(2\text{-}98)$$

وعليه تصبح المعادلة (2-96) كالاتي:

$$dU = - p\, dv \qquad ....(2\text{-}99)$$

لكن وفق المعادلة (2-56) ولـ (n) مول من الغاز المثالي فأن :

$$dU = nC_V\, dT \qquad ....(2\text{-}100)$$

وبتعويض المعادلة (2-100) في المعادلة (2-99) ينتج ان :

$$nC_V\, dT = -\, p\, dV = dW \qquad ....(2\text{-}101)$$

بما ان العملية رجوعية لذا فأن الضغط الداخلي للغاز يساوي الى الضغط الخارجي المسلط ، وعليه ومن معادلة الحالة العامة للغازات المثالية فأن :

$$p = \frac{nRT}{V}$$

وبذا تصبح المعادلة (2-101) كالاتي :

$$nC_V dT = -\, n\, RT\, \frac{dV}{V} \qquad ....(2\text{-}102)$$

او ان

$$-\frac{dT}{T} = \frac{R}{C_V}\frac{dV}{V} \qquad ....(2\text{-}103)$$

وبتكامل طرفي المعادلة (3-102) ، الطرف الايمن بين V_1 و V_2 والطرف الايسر بين T_1 و T_2 وافتراض ان c_v ثابتة ، نحصل على المعادلة :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_V}\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \qquad ....(2\text{-}104)$$

والتي تعطي

$$-\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_V}\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad .....(2\text{-}105)$$

وبما ان

$$C_p - C_V = R$$

بالنسبة للغاز المثالي ، فعليه تصبح المعادلة (2-104) كما يلي :

$$- \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{c_p - c_v}{c_v} \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad ....(2\text{-}106)$$

او

$$-\ln \frac{T_2}{T_1} = (\frac{c_p}{c_v} - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad ....(2\text{-}107)$$

وباستخدام التعريف المتفق عليه γ والذي يساوي الى

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

تصبح المعادلة (2-107) كما يلي :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad ....(2\text{-}108)$$

او

$$\frac{T_1}{T_2} = (\frac{V_2}{V_1})^{\gamma - 1} \qquad ....(2\text{-}109)$$

وبواسطة المعادلة (2-109) يمكن حساب المعلومات اللازمة لحساب الشغل من المعادلة (2-98) او التغير في الطاقة الداخلية من المعادلة (2-99) . فبالنسبة للغاز المثالي فأن

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \qquad ....(2\text{-}110)$$

او ان

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} \qquad ....(2\text{-}111)$$

وبتعويض المعادلة (2-111) في المعادلة (2-109) نحصل على

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = (\frac{V_2}{V_1})^{\gamma - 1} \qquad ....(2\text{-}112)$$

وبذا يكون

$$\frac{p_1}{p_2} = (\frac{V_2}{V_1})^{\gamma} \quad ....(2\text{-}113)$$

اذن :

$$p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma} = p_3V_3^{\gamma} = c_1 \quad ....(2\text{-}114)$$

حيث c_1 مقدار ثابت. او ان لعملية تمدد غاز مثالي بصورة رجوعية كظيمه فأن

$$pV^{\gamma} = c_1 \quad ....(2\text{-}115)$$

من المعادلة (2-109) نحصل على ان

$$T_1(V_1)^{\frac{R}{c_v}} = T_2(V_2)^{\frac{R}{c_v}} = c_2 \quad ....(2\text{-}116)$$

حيث c_2 مقدار ثابت. يختلف c_1 و c_2 عن بعضهما الاخر عددياً الا انهما يعتمدان على كمية الغاز الموجودة.

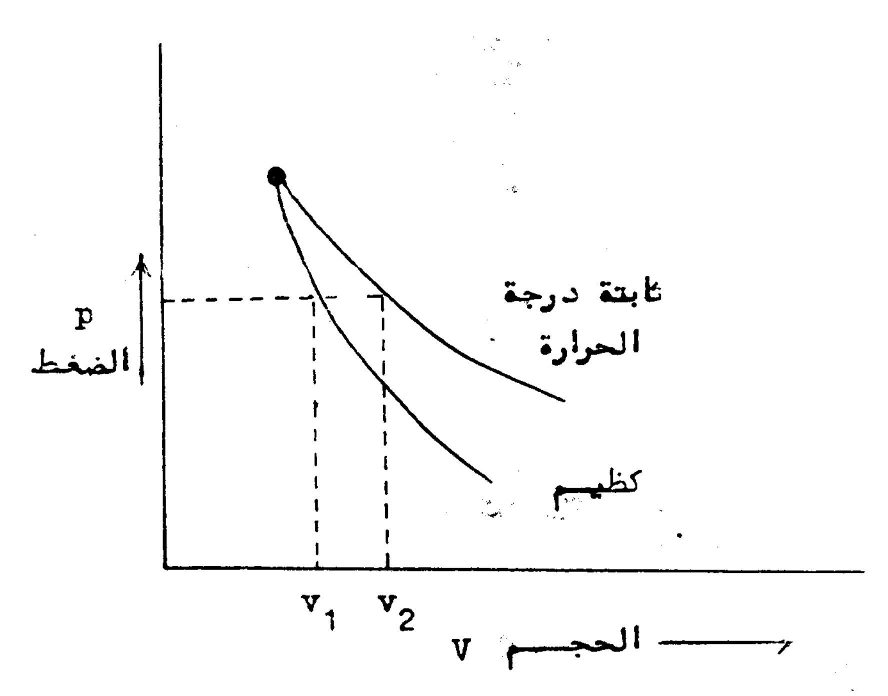
في الحقيقة ان المعادلتين (2-115) و (2-116) لايمكن ان تحل محل معادلة الحالة العامة للغازات المثالية (PV = nRT)، بل انهما متممتان لها. ففي حين ان معادلة الحالة العامة للغازات المثالية تطبق تحت جميع الظروف، نرى ان المعادلتين (2-115) و (2-116) تطبقا فقط تحت ظروف رجوعية كظيمة.

لتمدد غاز مثالي بعملية ثابتة درجة الحرارة فأن :

$$pV = c \quad ....(2\text{-}117)$$

حيث c مقدار ثابت . وبرسم المعادلتين (2-115) و (2-117) نحصل على المنحنيين المبينين في الشكل (2-6). من مقارنة المنحنيين في الشكل (2-6) يلاحظ، ابتداءاً من نفس النقطة، ان المنحني الناتج من رسم (p) مقابل (v) لعملية كظيمة هو اشد انحداراً من المنحني الناتج من نظيره لعملية ثابتة درجة الحرارة، لذا ولنفس الانخفاض في الضغط فان الزيادة الحاصلة في الحجم (V_2) لعملية تمدد ثابتة درجة الحرارة تكون اكبر من الزيادة الحاصلة في الحجم v_1 لعملية تمدد كظيم، اي ان v_2 تكون اكبر من v_1، ويعزى ذلك الى انخفاض درجة الحرارة في عملية التمدد الكظيم وماهذا الانخفاض في درجة الحرارة من تأثير على حجم الغاز .

في الواقع يفاد من ظاهرة انخفاض درجة حرارة منظومة تعاني تمدداً كظيماً في عملية التجميد في حين يفاد من عمليات التقلص الكظيم لمنظومة من العمليات التي يراد منها التسخين .



الشكل (2-6) رسم (p) مقابل (v) لعملية ثابتة درجة الحرارة واخرى كظيم .

الشغل المنجز من عملية تمدد غاز مثالي بصورة رجوعية كظيم :

من الممكن حساب الشغل المنجز خلال عملية تمدد غاز مثالي بصورة رجوعية كظيم وذلك بالافادة من المعادلة (2-101) :

$$W = \int_{T_1}^{T_2} n\, c_v dT \qquad \text{....(2-118)}$$

حيث T_1 و T_2 تمثلان درجتي الحرارة الابتدائية والنهائية على التوالي . واذا اعتبرنا ان c_v للغاز المثالي مقدار ثابت ، فأن تكامل المعادلة (2-118) يعطي :

$$W = n\, c_v (T_2 - T_1) \qquad \text{....(2-119)}$$

ويمثل (w) في المعادلة (2-119) الشغل المنجز خلال عمليه رجوعية كظيم، اي انه يمكن حساب الشغل المنجز في عملية تمدد غاز مثالي بصورة رجوعية كظيم من السعة الحرارية للغاز تحت حجم ثابت ودرجتي الحرارة الابتدائية والنهائية .

من الممكن، كذلك، حساب الشغل المنجز نتيجة تمدد غاز مثالي بعملية رجوعية كظيم من حجم ابتدائي (v_1) الى حجم نهائي v_2 بالطريقة التالية . من المعادلة (2-116) فأن :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{c_v}} \qquad \text{....(2-120)}$$

وبتعويض المعادلة (2-120) في المعادلة (2-119) ينتج :

$$W = n\, c_v\, T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{c_v}} - 1 \qquad \text{....(2-120)}$$

او

$$W = n\, c_v\, T_2\; 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{R}{c_v}} \qquad \text{....(2-121)}$$

مثال (10)

تمدد مول واحد من غاز مثالي تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة (300.2) مطلقة بعملية رجوعية كظيم الى ان اصبح حجم الغاز مساو الى (49.2) لتر . فاذا علمت ان السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت للغاز (c_v) تساوي (12.54) جول مول$^{-1}$ مط$^{-1}$. احسب P_2 ، T_2 ، W ، ΔU و ΔH لهذه العملية .

الحل

يمكن ايجاد الحجم الابتدائي للغاز (v_1) من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية ويساوي :

$$v_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1 \times 0.082 \times 300}{1} = 24.6\ 1\ 1$$

يحصل على (p_2) في عملية التمدد الرجوعي الكظيم من المعادلة (2-113) كالاتي :

$$p_2 = p_1 \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma}$$

$$\gamma = c_p / c_v$$

$$c_p = R + c_v$$

$$= 8.31 + 12.54 = 20.85 \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

وعليه فأن

$$\gamma = \frac{20.85}{12.54} = 1.663$$

ومن قيمة (γ) فأن الضغط النهائي (P_2) يساوي الى

$$p_2 = 1 \times \left(\frac{24.6}{49.2}\right)^{1.663} = 0.316 \text{ atm} \qquad (\text{جو})$$

ويحصل على (T_2) من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية

$$T_2 = \frac{p_2 v_2}{nR} = \frac{0.316 \times 49.2}{1 \times 0.082} = 189.6\ ^{o}K$$

او ان T_2 يمكن ان تحسب من المعادلة (2-109) كما يلي :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$= 300\left(\frac{24.6}{49.2}\right)^{1.66-1}$$

$$= 189.6\ ^{o}K$$

يلاحظ هنا كيف ان درجة حرارة الغاز النهائية انخفضت عن درجة حرارة الغاز الابتدائية نتيجة التمدد الرجوعي الكظيم. يحسب الشغل المنجز (W) وفق المعادلة (2-119) والتي تعطي :

$$W = 1\ \text{mol} \times 12.54\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times (189.6 - 300.2)^{o}\text{K}$$
$$= -1386.9\ \text{Joules}$$

ومن المعادلة (2-100) فأن

$$\Delta U = n\, c_v\, (T_2 - T_1)$$
$$\simeq -1386.9\ \text{Joules}$$

اما (ΔH) فتحسب كالاتي : اذا طبقنا المعادلة (2-37) للحالة الابتدائية والحالة النهائية للمنظومة فأن التغير الحاصل نتيجة التحول من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية يصبح :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + (p_2 v_2 - p_1 v_1)$$

. اي ان

$$\Delta H = \Delta U + p_2 v_2 - p_1 v_1$$

ومن معادلة الحالة العامة للغازات المثالية تصبح المعادلة :

$$\Delta H = \Delta U + n\,RT_2 - n\,RT_1$$

$$\Delta H = \Delta U + n\,R\,\Delta T \qquad \text{(a)}$$

وبالتعويض عن ΔU بدلالة c_v نحصل على المعادلة

$$\Delta H = nC_V \Delta T + n\,R\,\Delta T$$

والتي تعطي المعادلة

$$\Delta H = nC_V \Delta T \qquad \text{....(b)}$$

وعليه يمكن حساب ΔH اما باستخدام المعادلة (a) او المعادلة (b) فوفقاً للمعادلة (a) فأن :

$$\Delta H = -1386.9 + 1 \times 8.31 \times (189.6 - 300.2)$$
$$= -2306 \text{ J}$$

ووفقاً للمعادلة (b) فأن

$$\Delta H = 1 \times 20.85 \times (189.6 - 300.2)$$
$$= -2306 \text{ J}$$

تمدد غاز مثالي بعملية غير رجوعية كظيم :

في حالة تمدد غاز مثالي بعملية غير رجوعية كظيم مقابل ضغط خارجي ثابت مساو الى (p_2) فأن الشغل المنجز يساوي الى

$$W = -P_2(V_2 - V_1) \qquad ....(2\text{-}122)$$

حيث v_1 و v_2 الحجم الابتدائي والحجم النهائي للغاز المثالي على التوالي. بما ان العملية كظيم فأن

$$dq = 0$$

وبذا

$$\Delta U = W$$

وبما ان (ΔU) هي دالة حالة اي ان قيمتها تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للمنظومة بغض النظر عن الاسلوب الذي اجرى به التغير رجوعياً كان ام غير رجوعي ، لذا فأن :

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

حيث T_1 و T_2 درجتا الحرارة الابتدائية والنهائية على التوالي ، وعليه نحصل على ان :

$$C_V(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1) \qquad ....(2\text{-}123)$$

وباستخدام معادلة الحالة العامة للغازات المثالية ، يمكن كتابة المعادلة (2-123) كالاتي :

$$W(T_2 - T_1) = -p_2\left(\frac{RT_2}{p_2} - \frac{RT_1}{p_1}\right) \qquad ....(2\text{-}124)$$

او

$$W(T_2 - T_1) = -R\left(T_2 - \frac{T_1 p_2}{p_1}\right) \qquad ....(2\text{-}125)$$

حيث p_1 الضغط الابتدائي و p_2 الضغط النهائي والذي يساوي الى الضغط المسلط والمتغيرات الاخرى كما عرض اعلاه، ومن (p_1) و (p_2) و (c_v) يمكن حساب (T_2) باستخدام احدى المعادلتين (1-124) او (1-125). مما تجدر الاشارة اليه ان المعادلة (2-114) لايمكن تطبيقها في هذه الحالة لانها تطبق فقط في العملية الرجوعية الكظيم.

مثال (11)

لنأخذ المثال (2-10) فاذا فرضنا ان الغاز قد تمدد بعملية غير رجوعية كظيم ضد ضغط خارجي مقداره (0.316) جو الى ان اصبح ضغط الغاز مساو للضغط الخارجي. احسب T_2 و W و ΔU و ΔH لهذه العملية.

الحل

من المعادلة (2-125) فأن T_2 تساوي الى :

$$12.54\,(T_2 - 300.2) = -\,8.31\,(T_2 - \frac{300.2 \times 0.316}{1})$$

$$T_2 = 218.4^{o}\ K$$

يلاحظ ان T_2 في العملية غير الرجوعية الكظيم اكبر من T_2 للعملية الرجوعية الكظيم، اي ان مقدار الانخفاض في درجة حرارة الغاز اقل (المثال 2-10) ومن قيمة T_2 فأن من الممكن حساب (W) باستخدام المعادلة :

$$W = \Delta U = n\,c_v\,(T_2 - T_1)$$

والتي تعطي

$$W = 1 \times 12.54\,(218.4 - 300.2)$$

$$W = -\,1025.8\ J.$$

ومقدار الشغل الناتج هو، كذلك، اقل من الشغل المنجز في العملية الرجوعية الكظيم (مثال 2-10).

و (ΔH) تحسب من المعادلة

$$\Delta H = n\, c_p\, (T_2 - T_1)$$

$$= 1 \times 20.85\, (218.4 - 300.2)$$

$$= -1705.5 \text{ J.}$$

اسئلة الفصل الثاني

1 ــ احسب الشغل المنجز عند اذابة (110) غرام من الحديد في حامض الهيدروكلوريك في : (أ) اناء مغلق و (ب) اناء مفتوح في ظ.ق.
الجواب : (أ) W = صفر ، (ب) W = 4.42 كيلو جول .

2 ــ لتبخير مول واحد من الماء في درجة غليانه وتحت ضغط ثابت مساو الى ضغط جوي واحد يحتاج الى (40.6) كيلو جول من الحرارة . وبسبب زيادة الحجم نتيجة للتبخير تقوم المنظومة بشغل على المحيط : (أ) اذا علمت ان حجم المول الواحد من الماء السائل هو (0.019) لتر في درجة حرارة (373) مطلقة وافتراض الماء كغاز مثالي ، احسب الشغل المنجز لتبخير مول واحد من الماء السائل . (ب) ماهي قيمتي (ΔU) و (ΔH) لهذه العملية، الجواب : (أ) 3.1 كيلو جول ، (ب) 37.5 كيلو جول ، (ج) 34.4 كيلو جول .

3 ــ مقدار 56 غم من غاز النايتروجين سخن تحت ضغط ثابت مقداره ضغط جوي واحد من درجة حرارة (300) مطلقة الى درجة حرارة (500) مطلقة . باستخدام العلاقة ($c_p = a + bT + cT^2$) للسعة الحرارة تحت ضغط ثابت ، احسب الحرارة (q) ، الشغل (W) ، ΔH و ΔU لهذه العملية .

4 ــ احسب الحرارة الممتصة خلال عملية تمدد غاز الاوكسجين بعملية ثابتة درجة الحرارة من ضغط جوي واحد الى حجم (100) لتر في درجة حرارة (15) مئوي .
الجواب : (3723 جول)

5 ــ تمدد غاز مثالي بعملية كظيم فانخفضت درجة حرارته من (300) مطلقة الى (250) مطلقة . فاذا علمت ان السعة الحرارية تحت حجم ثابت لهذا الغاز

هي (c_v = 1.5 R). ماهو مقدار الشغل الذي انجزه الغاز خلال عملية التمدد؟ احسب ΔU و ΔH و q لهذه العملية.

6 ــ مول واحد من غاز مثالي في درجة حرارة ابتدائية (300) مطلقة، فاذا تمدد الغاز بعملية رجوعيه كظيم من ضغط ابتدائي مقداره (10) جو الى ضغط نهائي مقداره واحد جو. احسب درجة الحرارة النهائية علماً بأن 3/2 R = c_v.

7 ــ مامقدار الحرارة اللازمة لرفع حرارة (88) غرام من ثنائي اوكسيد الكاربون من درجة حرارة (27) مئوي الى درجة حرارة (627) مئوي تحت ضغط مقداره واحد جو.

8 ــ سخنت خمسة مولات من غاز مثالي احادي الذرة من درجة حرارة (25) مئوي الى درجة حرارة (75) مئوي. احسب w و q و ΔU عندما: (أ) تجرى العملية تحت حجم ثابت و (ب) عندما يكون الضغط الخارجي ثابت.

الجواب: (أ) W = صفر، q = ΔU = 3138 جول

(ب) W = -2092 جول، q = 5230 جول، ΔU = 3138 جول

9 ــ حفظت 65 غرام من غاز الزينون (Xe) في اناء ضغطه مساو الى ضغطين جويين. وفي درجة حرارة الغرفة. سمح لهذا الغاز بالتمدد بعملية كظيم: (أ) بعملية رجوعية الى ضغط جوي واحد، (ب) ضد ضغط جوي واحد. فأذا كانت درجة الحرارة الابتدائية للغاز هي (298) مطلقة، ماهي درجة الحرارة النهائية في كل حالة من الحالتين. الجواب: (أ) 238 مط، (ب) 226 مط.

10 ــ (أ) سمح لمول واحد من غاز هيدروكاربوني مفلور بالتمدد بعملية رجوعية كظيم الي ان اصبح حجمه ضعف حجمه الاصلي. فانخفضت، في عملية التمدد، درجة الحرارة من 298.15 مط الى 248.44 مط. ماهي قيم كل من c_v (المولارية) ΔU و ΔH لعملية تمدد الغاز

الجواب c_v = 31.6 جول مط$^{-1}$ مول$^{-1}$ ΔU = -1.57 كيلو جول مول$^{-1}$ ΔH = -1.98 كيلو جول مول$^{-1}$.

(ب) لنفس التجربة في الفرع (أ): اذا علمت ان الضغط الابتدائي كان

1522.2 ملم زئبق، وبعد عملية التمدد اصبح الضغط 613.85 ملم زئبق.
احسب قيمة كل من ( ) والسعة الحرارية المولارية (C_p) للغاز. (الجواب γ=1.31 ، C_p = 41.4 جول مط$^{-1}$ مول$^{-1}$.

11 ـ تمدد لتران من غاز النيتروجين في درجة صفر مئوي وضغط مقداره خمسة ضغوط جوية بعملية ثابتة درجة الحرارة مقابل ضغط ثابت مقداره واحد جو. الى ان اصبح ضغط الغاز واحد جو ايضاً. افرض ان الغاز مثالي، احسب قيم كل من W U و H و q لهذه العملية.
(الجواب W = q = 1631.8) جول، U = H = صفر.

12 ـ ثلاثة مولات من غاز مثالي في درجة حرارة (27) مئوي وضغط مقداره واحد جو. سخنت تحت ضغط ثابت الى ان اصبحت درجة الحرارة النهائية (87) مئوي. اذا علمت ان السعة الحرارية تحت حجم ثابت للغاز هي c_v = 7.50 3.2×10^{-3} T سعة مول$^{-1}$ (درجة حرارية)$^{-1}$.
احسب q, w، ΔU و ΔH للعملية.

13 ـ تمددت عشرة غرامات من غاز ثنائي اوكسيد الكاربون بعملية رجوعية ثابتة درجة الحرارة من حجم (5) لترات الى حجم (10) لترات في درجة حرارة (27) مئوي. افرض السلوك المثالي لغاز ثنائي اوكسيد الكاربون، احسب U, (q), (w) و H للعملية.

14 ـ استخدام معادلة فاندرفال $(p+\frac{a}{v^2})(v-b) = RT$، لمول واحد من غاز واشتق علاقة لعملية تمدد (4) مول من غاز بعملية رجوعية ثابته درجة الحرارة من حجم (v_1) الى (v_2) وفي درجة حرارة T.

15 ـ اذا علمت ان ثوابت فاندرفال لغاز معين هي a = 6.69 جو ـ لتر/مول b = 0.057 لتر. احسب اقصى شغل يمكن ان ينجزه الغاز عند تمدد مولين من حجم ابتدائي (4) لترات الى حجم نهائية (40) لتر في درجة حرارة (300) مط.
الجواب: W_m = 11.46 كيلو جول.

16 ـ للتفاعل التالي:

$$NH_{3(g)} \longrightarrow \frac{1}{2} N_{2\,(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} \quad (\Delta H^o)_{298} = 46.19 \text{ kJ}$$

احسب قيمة U لهذا التفاعل في درجة حرارة (209) مطلقة.

الفصل الثالث

الكيمياء الحرارية Thermochemistry

(1-3)التغيرات الحرارية في التفاعلات الكيميائية

الكيمياء الحرارية ، كما يتجلى ذلك من التسمية ، هو علم يهتم بالتغيرات الحرارية التي تحدث خلال التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية . ويعتمد مقدار التغير الحراري (dq) الذي يصاحب التفاعل الكيميائي على الطريق الذي يسلكه التفاعل. لذا تجرى معظم القياسات الحرارية للتفاعلات اما تحت ضغط ثابت او تحت حجم ثابت، ففي العملية التي تجري تحت ضغط ثابت فان التغير الحراري يساوي (q_p) وتلك التي تتم تحت حجم ثابت يساوي الى (q_v) . في الواقع من المفيد تشخيص حرارة تفاعل كيميائي بدلالة دالة حالة تعتمد على الحالة الابتدائية للمنظومة والحالة النهائية لها (المواد المتفاعلة والنتاجات لتفاعل على التوالي) وليس على الطريق الذي تسلكه المواد المتفاعلة للتحول الى نتاجات. فلتفاعل كميائي يجري في اناء معين ، وعلى اعتبار ان الاناء ومحتوياته يمثلون المنظومة وما دونهم هو المحيط ، فان الحرارة التي تدخل الاناء (امتصاص) او تنبعث منه لتفاعل تحت حجم ثابت تساوي التغير في الطاقة الداخلية (طاقة التفاعل) (ΔU) للمنظومة، اي ان لتفاعل كيميائي تحت حجم ثابت فان :

$$\Delta U = q_v \qquad \text{...........(3-1)}$$

اما في حالة تفاعل كيميائي تحت ضغط ثابت، والشغل المنجز من نوع (pv) ، فقط ، فان التغير الحراري (امتصاص او انبعاث طاقة حرارية) (q_p) الذي يصاحب التفاعل الكيميائي يساوي الى التغير في انثالبية التفاعل تحت ضغط ثابت (ΔH) اي ان :

$$\Delta H = q_p \qquad \text{..........(3-2)}$$

يمكن من المعادلتين (3-1) و (3-2) ملاحظة العلاقة التي تربط بين الكيمياء الحرارية وقانون الدينمية الحرارية الاول . فبما ان الانثالبية هي دالة حالة ، اي ان قيمتها تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للمنظومة . لذا فان انثالبية التفاعل الكيميائي ستساوي الى الفرق بين انثالبية المواد الناتجة وانثالبية المواد المتفاعلة ، شريطة ان تكون جميع المواد الناتجة والمتفاعلة تحت نفس الظروف من درجة الحرارة والضغط .

فللتفاعل الافتراضي التالي :

$$aA + bH_B \rightleftharpoons cC + dD$$

حيث (a) و (b) و (c) و (d) هي على التوالي عدد مولات المواد المتفاعلة والنتاجات (A) و (B) و (C) و (D) في المعادلة المتعادلة ، فان انثالبية التفاعل تحت ضغط ثابت (ΔH) تساوي الى :

$$\Delta H = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B) \qquad \text{..........(3-3)}$$

حيث (H_C) و (H_D) انثالبية النتاجين (C) و (D) على التوالي و (H_A) و (H_B) انثالبية المادتين المتفاعلتين (A) و (B) على التوالي . بصورة عامة ان انثالبية تفاعل كيميائي تساوي الى

$$\Delta H = \sum H_p - \sum H_R \qquad \text{...........(3-4)}$$

معادلة

حيث ($\sum H_p$) يمثل لمجموع الجبري لانثالبيات نتاجات التفاعل و($\sum H_R$) يمثل المجموع الجبري لانثالبيات المواد المتفاعلة .

ان قياس انثالبية تفاعل كيميائي (ΔH) فوائد كثيرة منها استخدامها ، مع دوال دينمية حرارية اخرى ، لتقدير مدى امكانية حدوث تفاعل كيميائي او لمعرفة مقدار اعتيادية ثابت التوازن (K) لتفاعل على درجة الحرارة او لتعيين (K)

نفسه. عموماً فان التفاعلات الكيميائية اما ان تكون ماصة للحرارة وتعرف بالتفاعلات الماصة للحرارة (Endothermic) او ان تكون باعثة الحرارة للحرارة ويطلق عليها بالتفاعلات الباعثة للحرارة (Exothermic). ففي حالة التفاعل الماص للحرارة. وفقاً للمعادلة (4-3) وتحت نفس الظروف، فان انثالبية المواد الناتجة تكون اكبر من انثالبية المواد المتفاعلة لذا فان قيمة (ΔH) لمثل هذا التفاعل تكون موجبة، اما في حالة التفاعل الباعث للحرارة فان انثالبية النتاجات تكون اصغر من انثالبية المواد المتفاعلة وعليه فان قيمة (ΔH) تكون سالبة لمثل هذا التفاعل.

بناءاً على ما تقدم فانه اصبح من الممكن تعيين (ΔH) و (ΔU) لتفاعل ما وذلك من قياس قيمة (q_p) او (q_v) بصورة مباشرة باستخدام المساعر الخاصة (Calorimeters)، او بصورة غير مباشرة وذلك بتوظيف قيم لانثالبية مواد معينة مسبقاً، في تعيين انثالبية تفاعل كيميائي معين. مثلاً من الممكن تعيين انثالبية احتراق الكاربون (الكرافايت) بصورة مباشرة باجراء التفاعل في مسعر خاص وقياس مقدار التغير الحراري الذي يصاحب عملية الاحتراق التام للكاربون وتكون غاز ثاني اوكسيد الكاربون كما في المعادلة التالية:

$$C_{(graphite)} + O_2 \rightarrow CO_{2(g)} \;\ldots\ldots\; (\Delta H)_{298} = -393.5 \;\; kJ/mol$$

الا ان هناك العديد من التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية التي يصعب او لايمكن قياس التغير الحراري، الذي يصاحبها، مسعرياً وبصورة مباشرة، وكمثال على ذلك التفاعل التالي:

$$C_{(graphite)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$$

حيث انه من غير الممكن منع تكون غاز ثاني اوكسيد الكاربون (CO_2) خلال التفاعل ولذلك لاتمثل حرارة التفاعل المقاسة حرارة اكسدة الكاربون الى غاز اول اوكسيد الكاربون. ومن الامثلة الاخرى هو تحول الكاربون من صورته البلورية المعروفة بالماس الى الكرافايت، الصورة الاخرى للكاربون، حيث ان هذا التحول يستغرق زمناً طويلاً مما يصعب قياس حرارته تجريبياً باستخدام المساعر، الا انه من الممكن تعيين (ΔH) لمثل هذه التفاعلات، وكما ذكرنا، بصورة غير مباشرة من انثالبية تفاعلات اخرى كما سنرى ذلك فيما بعد.

ان القياسات الحرارية التي تجرى عادة على تفاعل كيميائي تحت حجم ثابت تتم باستخدام مسعر الاحتراق (Bomb Calorimeter) وان القيمة المقاسة تكون (q_v) والتي تساوي (U) تحت نفس ظروف التفاعل. ومن قيمة (u) يمكن تعيين قيمة (H) للتفاعل باستخدام المعادلة التالية :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \qquad ....(3\text{-}5)$$

حيث ان

$$\Delta(PV) = \sum (PV)_p - \sum (PV)_R \qquad ....(3\text{-}6)$$

حيث [$(pv)_p$] و [$(pv)_R$] هما للمواد الناتجة والمتفاعلة على التوالي . في حالة التفاعل الذي يشمل مواداً صلبة او سائلة فقط فان التغير في الحجوم نتيجة التفاعل يمكن اهماله لصغره ، لذلك يمكن اعتبار المقدار [(pv)] في المعادلة (3-5) مساوياً الى صفر لنحصل على :

$$\Delta H \approx \Delta U \qquad ....(3\text{-}7)$$

اما بالنسبة للتفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والنتاجات في الحالة الغازية فان الوضع يكون مختلف اذ تصبح للمقدار [Δ(PV)] قيمة معينة تعتمد على مقدار التغير الحاصل في عدد مولات الغازات نتيجة للتفاعل. لذا فان (ΔH) ، لمثل هذه التفعالات ، سيكون مختلفاً عن (ΔU) ولا يساويه وان مقدار الاختلاف ، او الفرق ، بينها يعتمد على الشغل المنجز (شغل من نوع pv) خلال التفاعل. فأذا افرضنا السلوك المثالي على كل الغازات التي تضمنها التفاعل معادلة الحالة العامة للغازات المثالية على كل غاز تصبح المعادلة (3-6) حينئذ كمايلي :

$$\Delta(PV) = \sum (nRT)_p - (nRT)_R \qquad ....(3\text{-}8)$$

فاذا اجرى التفاعل في درجة حرارة ثابتة ، اي جعل (T) ثابتة لجميع الغازات ، فان المعادلة (3-8) يمكن كتابتها كالاتي.:

$$\Delta(PV) = RT(\sum n_p - \sum n_R) = \Delta n\, RT \qquad ....(3-9)$$

حيث n_p و n_R يمثلان مجموع عدد مولات النتاجات الغازية ومجموع عدد مولات الغازات المتفاعلة على التوالي ، و (Δn) يمثل التغير الحاصل في عدد مولات المواد الغازية في المعادلة الكيميائية المتعادلة ويساوي الى :

$$\Delta n = \sum n_p - \sum n_R \qquad ....(3-10)$$

وبتعويض المعادلة (3-9) في المعادلة (3-5) ينتج :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n\, RT \qquad ....(3-11)$$

وبذا اصبح من الممكن استخدام المعادلة (3-11) وحساب (ΔH) او (ΔU)، لتفاعل بدلالة الاخر وذلك من قياسات (q_p) او (q_v) وحساب (Δn) من معادلة التفاعل الكيميائي .

مثال (1) :

احرق مول واحد من غاز الميثان (CH_4) بواسطة غاز الاوكسجين تحت حجم ثابت ودرجة حرارة (25)مْ وفق المعادلة التالية :

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

فاذا علمت ان (ΔU) للتفاعل تساوي (-884550.7) جول ، احسب (ΔH) للتفاعل اعلاه في درجة 25 مْ مفترضاً ان (ΔH) لاتعتمد على التغير في الضغط .

الحل :

بما ان قيمة (ΔU) معطاة في السؤال ، لذا فان عملية ايجاد قيمة (ΔH) تصبح بسيطة جداً ويمكن حسابها باستخدام المعادلة (3-11) بعد استخراج قيمة (Δn) من المعادلة الكيميائية المتعادلة وتعويضها مع قيمة (ΔU) و (R) و (T) في المعادلة (3-11) . لحساب قيمة (Δn) لتفاعل اعلاه تعين اولاً المواد الغازية ثم عدد مولات كل منها كما وردت في المعادلة الكيميائية المتعادلة . ففي التفاعل الكيميائي اعلاه فأن المواد الغازية هي فقط (CH_4) و (O_2) و (CO_2) ولا يدخل الماء المتكون في الحساب لانه في الحالة السائلة ، وعليه فان (Δn) تساوي وفقاً للمعادلة (3-10) الى :

$$\Delta n = n_{CH_4} + n_{O_2} - n_{CO_2}$$
$$= 1 + 2 - 1 = -2$$

وعليه فان قيمة (ΔH) تساوي الى

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n\, RT$$
$$= -884510.7 \text{ J} + (-2 \text{ mole})(8.31 \text{ J/mol K})(298 \text{ K})$$

اذن

$$\Delta H = -889503.5 \text{ J} = 889.5 \text{ KJ.}$$

وقيمة (ΔH) المحسوبة في هذا المثال تمثل مقدار الحرارة المبعثة لاحتراق مول واحد من غاز الميثان او لتكون مول واحد من غاز ثاني اوكسيد الكاربون .

(3-2) المعادلات الكيميائية الحرارية وبعض التعاريف والمصطلحات (Conventions)

بالنظر لكون ان التغير الحراري الذي يصاحب التفاعل الكيميائي لايعتمد على الطريقة التي اجرى بها التفاعل ، اكانت تحت ضغط ثابت ام تحت حجم ثابت؟ بل يعتمد على كمية المادة المتفاعلة وحالتها الفيزيائية ودرجة الحرارة والضغط والتخفيف وغير ذلك ، لذا فمن الضروري في باديء الامر توضيح بعض النقاط والامور المهمة التي يستوجب الاطلاع عليها ومعرفتها قبل التعمق في موضوع الكيمياء الحرارية . لنأخذ على سبيل المثال التفاعلات التالية :

$$3H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2C_{(graphite)} \longrightarrow C_2H_5OH_{(l)}$$

$$(\Delta H_f^o)_{298} = -277.43\ KJ \quad \text{..........(3-12)}$$

$$HCL + aq \longrightarrow HCL_{aq} \qquad \Delta H_{298} = -72.36\ KJ \quad \text{..........(3-13)}$$

$$C_{(graphite)} \longrightarrow C_{(diamond)} \qquad \Delta H_{298}^o = 189b\ J \quad \text{..........(3-14)}$$

كنماذج للتفاعلات الكيميائية الحرارية آخذين بنظر الاعتبار المواصفات المتوفرة فيها واتخاذها كشروط ، اضافة الى شروط اخرى يجب توفرها في جميع المعادلات الكيميائية الحرارية قبل البدء باية حسابات كيميائية حرارية ، وهذه الشروط هي :

1 ـــ ان تكون المعادلة الكيميائية متوازنة (لاحظ المعادلة (3-12)) .

2 ـــ كل مادة مذكورة في المعادلة الكيميائية المتوازنة يجب ان تبين الحالة التي هي عليها تحت ظروف التفاعل ، كان تكون غازية ، سائلة او صلبة ، لذا يعلم كل عنصر او مركب في المعادلة الكيميائية باحد الحروف (g) او (l) او (s) يكتب على الجهة اليمنى لذلك العنصر او المركب للدلالة على ان العنصر او المركب هو في الحالة الغازية ، السائلة او الصلبة على التوالي . ويمكن ملاحظة ذلك في المعادلة (3-12) ، حيث ان (H_2) و (O_2) هما في الحالة الغازية والكاربون هو في الحالة الصلبة (الكرافايت) والكحول الاثيلي في الحالة السائلة . ان سبب هذا التأثير هو لكون ان (ΔH) التفاعل تعتمد على حالات المواد التي يتضمنها التفاعل ، فمثلاً لو ان الكحول الاثيلي ، في المعادلة (3-13) ، كان بالحالة الغازية لاختلفت قيمة (ΔH) التفاعل عن تلك المعطاة في المعادلة (3-12) .

3 ـــ عندما يمكن ان تتواجد المواد الصلبة التي يتضمنها التفاعل الكيميائي على اكثر من صورة بلورية واحدة ، فمن الضروري تبيان الصورة البلورية التي تتواجد عليها المادة الصلبة ، فمثلاً الكاربون هو في الحالة الصلبة وعلى صورة الكرافايت في المعادلة (3-12) ، في حين ان الكاربون في المعادلة (3-14) على صورة الكرافايت كمادة متفاعلة وصورة الماسي كنتاج التغيير .

4 ــ في حالة المواد الغازية التي يتضمنها التفاعل فمن الضروري تبيان ضغوطها، ولو ان (ΔH) التفاعل لاتعتمد على تغير الضغط بالنسبة للغازات المثالية. عندما لايشار الى ضغوط الغازات في المعادلة الكيميائية فانها تؤخذ على اعتبار انها مساوية الى ضغط جوي واحد لكل غاز.

5 ــ في حالة التفاعلات التي تجري في المحلول المائي فمن الضروري ذكر تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة، والعادة استخدام الرمز (aq) (مأخوذ من الكلمة aquous) بعد احد المواد التي يتضمنها التفاعل للدلالة على ان المحلول على درجة من التخفيف بحيث ان اية اضافة من الماء لاتؤثر على حرارة التفاعل كما يشاهد ذلك في المعادلة (3-13).

6 ــ تكتب (ΔH)، او (ΔU)، وقيمتها العددية والاشارة، بعد التفاعل كما يلاحظ ذلك في التفاعل (3-12) والتفاعلات التي تليه. بما ان كمية التغير الحراري تتناسب مع كمية المادة المتفاعلة او الناتجة، لذا فان (ΔH) المعطاة هي لعدد مولات المواد المتفاعلة او الناتجة. فمثلاً في التفاعل (3-14) فان (ΔH) المعطاة هي التحول مول ذرة (12 غم) من الكرافيت (الكاربون) او لتكون مول ذرة من الماس (الكاربون) ولتحول مولين (24 غم) من الكرافايت او تكون مولين (24 غم) من الماس فان (ΔH) تصبح ($2 \times 1881 = 3762$ جول)، وكذا بالنسبة للتفاعل (3-12) فان (ΔH) المعطاة هي لتكون مول واحد (46 غم) من الكحول الاثيلي السائل. ان من الامور التي يجب تبيانها كذلك في المعادلة الكيميائية الحرارية هو درجة حرارة التفاعل، وتكتب عادة درجة حرارة التفاعل بصحبة (ΔH) التفاعل كما مبينة في التفاعلات (3-12)-(3-14)، حيث ان جميعها في درجة حرارة (298) مطلقة. كما بينا ذلك سابقاً فان الاشارة السالبة التي تسبق قيمة (ΔH) تعني ان التفاعل باعث للحرارة كالتفاعل في المعادلة (3-12) والاشارة الموجبة التي تسبق قيمة (ΔH) تعني ان التفاعل ماص للحرارة كما الحال في التفاعل المبين في المعادلة (3-14). بما ان انثالبية اي تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي تعطي بالمعادلة (3-4)، لذا فمعكوس اي تفاعل تكون انثالبيته مساوية في المقدار للتفاعل

الاصلي ومعاكسة له في الاشارة ، اي ان معكوس اي تفاعل ماص للحرارة يكون تفاعلاً باعثاً للحرارة واي تفاعل للحرارة يكون تفاعلاً ماصاً للحرارة ، اي ان :

(ΔH) للتفاعل المباشر) = − (ΔH) لمعكوس التفاعل)

ويمكن توضيح ذلك بالرجوع الى التفاعل في المعادلة (3-14) ، حيث ان التفاعل المباشر هو :

$$C_{(graphite)} \longrightarrow C_{(diamond)} \qquad \Delta H_{298} = 1881 \text{ J}$$

والتفاعل ماص للحرارة ، في حين ان معكوسة هو

$$C_{(diamond)} \longrightarrow C_{(graphite)} \qquad \Delta H_{298} = -1881 \text{ J}$$

حيث اصبح باعث الحرارة ، لاحظ تساوي قيمتي (ΔH) في التفاعلين واختلاف اشارتيهما .

3-3 الحالات القياس (Standard States)

ان اية مادة في اية درجة حرارة تكون في الحالة القياس اذا كانت فعاليتها (activity) تساوي الى واحد . والفعالية هي تصحيح دينمية حرارية للضغط والتركيز ، ودرجة الحرارة القياس المتفق عليها هي درجة حرارة (25) مئوي . والحالات القياس المتفق عليها بالنسبة للمواد الصلبة ، السائلة ، الغازية والمذابة هي :

(أ) الحالة القياس للمادة الصلبة يمثل الشكل الاكثر استقراراً تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة معينة مثل (25°م) ، فمثلاً الحالة القياس للكاربون تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة 25 مْ هو الكرافايت .

(ب) الحالة القياس للمادة السائلة وهو الشكل الاكثر استقراراً عندما تكون المادة تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة (25مْ)، فالحالة القياس للزئبق هي الحالة السائلة

وللكحول الاثيلي والماء هي الحالة السائلة كذلك.

(ج) الحالة القياس للمادة الغازية هو الشكل الاكثر استقراراً للمادة تحت ضغط جوي واحد ودرجة حرارة معينة مثل (25) مئوي، فالحالة القياس بالنسبة للهيدروجين هي الحالة الغازية وكذلك بالنسبة للاوكسجين.

(د) الحالة القياس للمادة المذابة هو التركيز في اية لحظة عندما تكون الفعالية تساوي الى واحد.

وعندما تكون المواد التي يتضمنها التفاعل الكيميائي في الحالة القياس فان حرارة التفاعل تعرف بأنثالبية القياس للتفاعل (Standard Enthalpy of Reaction) وتكتب (ΔH^o) اي بوضع دائرة صغيرة في اعلى الجهة اليمنى من الرمز (H°) للدلالة على الحالة القياس. وعليه فان (ΔH^o) التفاعل في المعادلة (3-12) هي انثالبية قياس.

3-4 انثالبية التكوين القياس (ΔH_f^o)

Standard Enyhalpy of Formation

لنرجع الى المعادلة (3-12) ووفقاً للمعادلة (3-4) فان انثالبية التفاعل (ΔH_f^o) تساوي: (3-15)

$$\Delta H^o = H^o (C_2H_5OH)_l - 3 \times H^o(H_2)_g - \frac{1}{2} \times H^o(O_2)_g - 2 \times H^o(C)_{graph}$$

قبل كل شيء يجب توضيح مايلي:

(أ) ان من غير الممكن تعيين القيم المطلقة للانثالبية (H)، بينما يمكن تعيين التغير الحاصل في الانثالبية (ΔH) فقط.

(ب) اعتبار انثالبية تكوين اي عنصر في حالته القياس مساوية الى صفر وفقاً الى اتفاق عالمي.

وبناءاً على ما تقدم ولكون الهيدروجين والاوكسجين والكاربون في المعادلة (3-12) هم في الحالة القياس فان المعادلة (3-15) تصبح:

$$\Delta H^o_{298} = \Delta H^o_{298}\ (C_2H_5OH)_l - 3 \times O - \frac{1}{2} \times O - 2 \times O$$

اي ان

$$\Delta H^o_{298} = - 277.37\ KJ = \Delta H^o_{298}\ \ (C_2H_5OH)_l \qquad ....(3\text{-}16)$$

بما ان الهيدروجين والاوكسجين والكاربون هي العناصر المكونة للكحول الاثيلي (المعادلة 3-12) لذا فان انثالبية التفاعل تصبح مساوية لانثالبية تكوين الكحول الاثيلي وتكتب (ΔH^o_f) ، حيث الرمز **(f)** للدلالة على التكوين **(formation)** ، وبذا تصبح المعادلة **(3-16)** كالآتي :

$$\Delta H^o_{298} = (\Delta H^o_f)_{\ 298}\ (C_2H_5OH)_{\ l} = -277.37\ KJ$$

حيث (ΔH°_f) تقرأ انثالبية التكوين القياس .

وعليه فان انثالبية التكوين القياس لاي مادة تعرف بانها التغير الحراري الذي يصاحب تكوين مول واحد من المادة من عناصره المكونة في الحالة القياس . لذا فان انثالبية التكوين القياس $\Delta H^o_f = -\ 277.37$ كيلو جول) في المعادلة **(3-12)** هي لتكوين مول واحد من الكحول الاثيلي ، ولتكوين مولين فان التغير في الانثالبية يساوي ($-2 \times 277.37 = -554.74$ كيلو جول) وهكذا . في الجدول **(3-1)** انثالبية التكوين القياس لعدد من المواد ، وبما انه من غير الممكن تعيين انثالبية التكوين لجميع المواد بصورة مباشرة ، لذا يلجأ الى طريقة غير مباشرة للحصول على انثالبية التكوين لمثل هذه المواد معتمدين على قانون هيس **(Hess Iaw)** .

من الممكن استخدام انثالبية التكوين لحساب انثالبية بعض التفاعلات الكيميائية كما في المثال الآتي :

مثال 2

من المعلومات المتوفرة في الجدول **(3-1)** احسب حرارة هدرجة الاثيلين الى الايثان في درجة 25مْ وضغط واحد جو .

الجدول (3-1) : انثالبية التكوين القياس (ΔH^o_f) لبعض المواد

المادة	ΔH_f^o (كيلو جول/مول)	المادة	ΔH_f^o (كيلو جول /مول)
$H_{2(g)}$	0.00	$NO_{(g)}$	90.25
$H_{(g)}$	217.95	$NO_{2(g)}$	33.18
$D_{2(g)}$	0.00	$HNO_{3(l)}$	174.10-
$D_{(g)}$	221.67	$CH_{4(g)}$	74.68-
$O_{2(g)}$	0.00	$C_2H_{6(g)}$	84.68-
$O_{(g)}$	247-27	$C_3H_{8(g)}$	103.85
$N_{2(g)}$	0.00	$n\text{-}C_5H_{12(g)}$	146-44-
$N_{(g)}$	470.7	$iso\text{-}C_5H_{12(g)}$	154.47-
C(graphite)	0.00	$C_2H_{4(g)}$	52.3
C(diamond)	1.9	$C_2H_{2(g)}$	226.73
$C_{(g)}$	718.39	$CH_3Cl_{(g)}$	82.01-
$Cl_{2(g)}$	0.00	$CH_2Cl_{2(g)}$	87.86-
$Cl_{(g)}$	121.37	$CH_2Cl_{2(l)}$	117.15
$Br_{2(g)}$	30.71	$CHCl_{3(g)}$	100.42
$Br_{2(l)}$	0.00	$CHCl_{3(l)}$	131.80-
$B_{r(g)}$	111.71	$CCl_{(g)}$	106.70-
$I_{2(g)}$	62.26	$CCl_{4(l)}$	139.33-
$I_{2(g)}$	0.00	$CH_3OH_{(g)}$	201.17-
$I_{2(s)}$	0.00	$CH_3OH_{(g)}$	201.17-
$H_2O_{(g)}$	241.79-	$CH_3OH_{(l)}$	238.57-
$H_2O_{(l)}$	285.85-	$CH_3CH_2OH_{(g)}$	235.31-
$HCl_{(g)}$	92.30-	$CH_3CH_2OH_{(l)}$	277.65-
$HBr_{(g)}$	36.23-	$CH_3COOH_{(l)}$	487.02-
$HI_{(g)}$	25.94	$HCOOH_{(g)}$	378.57-
$NH_{3(g)}$	36.19-	$HCOOH_{(l)}$	424.72-
$CO_{2(g)}$	393.51-	$C_6H_{6(l)}$	49.04 +
$CO_{(g)}$	110.50-	$C_6H_{6(g)}$	82.93+
S(rhombic)	0.00		
S(monoclinic)	0.34		
$S_{8(g)}$	102.30		
$SO_{2(g)}$	296.83-		
$SO_{3(g)}$	395.72-		
$H_2S_{(g)}$	20.63-		
$H_2SO_{4(l)}$	813.99-		

الحل :
اولاً تكتب المعادلة الكيميائية المتوازنة للتفاعل :

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{6(g)} \qquad \Delta H = ?$$

المطلوب هو حساب ΔH للتفاعل اعلاه من المعلومات المتوفرة في الجدول (3-1) . ان انثالبية التفاعل (ΔH) اعلاه تساوي :

$$\Delta H^o = (\Delta H^o_f)_{C_2H_{6(g)}} - (\Delta H^o_f)_{C_2H_{4(g)}} - (H^o_f)_{H_{2(g)}}$$

حيث ان الانثالبية هي انثالبية التكوين القياس المواد بسبب انها في ظروف الحالة القياس. الان نستخرج من الجدول (3-1) قيم كل انثالبية التكوين القياس لنحصل على :
اذن

$$\Delta H = - 84.68 - 52.3 - 0$$
$$\Delta H = - 136.98 \text{ KJ / mol.}$$

3-5 قانون هيس للجمع الحراري الثابت
(Hesss law of Constant Heat Summation)

سبق وان ذكرنا ان (ΔH) و (ΔU) هما دالتا حالة اي ان قيمتهما تعتمدان فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للمنظومة التي تعاني تغيراً معيناً . لذلك فان قيمة ΔH لتحول مادة متفاعلة الى نتاج تفاعل ستكون ثابتة لاتتغير مهما اختلفت التفاعلات (الطرق) التي يمكن من خلالها ان تتحول هذه المادة المتفاعلة الى نتاج التفاعل النهائي المطلوب ، وعلى ذلك وضع هيس قانونه الذي ينص على ان التغير الحراري لأي تفاعل يكون دوماً مقداراً ثابتاً لايعتمد على الطريقة التي تم بها اجراء التفاعل . معنى ذلك انه من الممكن حساب انثالبيات تفاعلات عديدة بصورة غير مباشرة ، حيث يعتذر او يصعب تعيين انثالبيات قسم منها بالطرق المباشرة (المساعر) وذلك بالافادة من تفاعلات اخرى اما ان تكون انثالبياتها معلومة او بالامكان تعيينها بالطرق المباشرة وبعمليات جبرية بسيطة يحصل على المعلومات

المطلوبة. فلنأخذ التفاعل الافتراضي لتحول المادة المتفاعلة (A) الى نتاج التفاعل (B)، حيث لايمكن تعيين (ΔH) بصورة

$$A \longrightarrow B \qquad ..... \Delta H\ ?$$

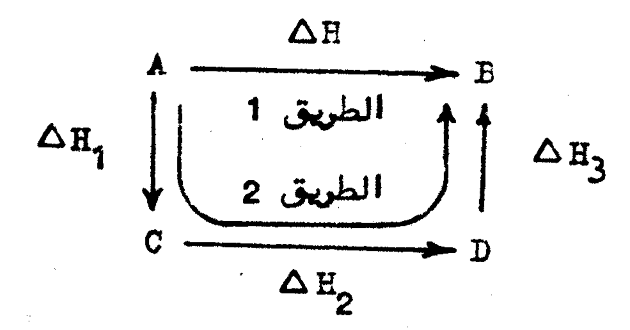
مباشرة الا انه من الممكن تعيين او معرفة انثالبية كل من التفاعلات التالية :

$$A — C \qquad ..... \Delta H_1$$

$$C — D \qquad ..... \Delta H_2$$

$$D — B \qquad ..... \Delta H_3$$

التي تستخدم كخطوط وسيطة للتفاعل الكلي (A-B). يمكن توضيح هذا التفاعل الافتراضي، حيث (A) تمثل الحالة الابتدائية و (B) الحالة النهائية برسم المخطط المبين في الشكل (3-1) :



الشكل (3-1)

يبين الشكل (3-1) طريقين، الطريق (1) وهو مباشر اي بخطوة واحدة، وانثالبية (ΔH) والطريق (2) وهو غير مباشر يشمل على ثلاث خطوات متتالية انثالبياتها على التوالي ΔH_1 ، ΔH_2 ، ΔH_3 ، حيث يمكن معرفتها بالطرق المباشرة. الان وفقاً لقانون هيس الذي مفاده ان التغير في الانثالبية لاي طريق من الطرق

المختلفة لتحول (A) الى (B) يجب ان يكون مقداراً ثابتاً ومتساوياً فيما بينها، معنى ذلك ان التغير في الانثالبية وفق الطريق (1) يجب ان يساوي التغير في الانثالبية وفق الطريق (2) اي ان :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \qquad (3\text{-}17)$$

او ان

$$(H_B - H_A) = (H_C - H_A) + (H_D - H_C) + (H_B - H_D) \qquad \text{..........}(3\text{-}18)$$

ومنها نحصل على

$$(H_B - H_A) = (H_B - H_A)$$

اي انه في قيم (ΔH_1) و (ΔH_2) و (ΔH_3) يمكن حساب قيمة (ΔH).
لنوضح ذلك بالمثال التالي :

مثال 3

احسب انثالبية التفاعل التالي :

(أ)

$$C_{(graphite)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} \qquad (\Delta H^o_f)_{CH_4}$$

التي تمثل انثالبية تكوين غاز الميثان القياسية (Standard Enthalpy of formation) من انثالبيات التفاعلات التالية :

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^o_1 = -802.37 \text{ kJ} \quad (\text{ب})$$

$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^o_2 = -393.51 \text{ kJ} \quad (\text{ج})$$

$$H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^o_3 = -241.79 \text{ kJ} \quad (\text{د})$$

الحل:

لحساب (ΔH^o_f) لتفاعل (أ) من المعلومات المتوفرة في التفاعلات (ب) و (ج) و (د) يجب اولاً عكس اتجاه التفاعل (ب) مع تغيير اشارة (ΔH_1) ، لان الميثان في التفاعل (أ) هو كنتاج للتفاعل في حين انه مادة متفاعلة

في التفاعل (ب) وبذا نحصل على المعادلة (هـ). ثانياً، بما ان عدد مولات الهيدروجين في المعادلة (أ) مولين، لذا تضرب المعادلة (د) بالمقدار (2)، بما في ذلك قيمة ΔH_3° ، فتنتج المعادلة (ج). ثالثاً، تجمع المعادلات (هـ) و (ج) و (و) جمعاً جبرياً كما يلي:

$$CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \quad .. \Delta H_4^o = -\Delta H_1^o = 802.37\ kJ \quad (هـ)$$

$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad .. \Delta H_2^o = -393.51\ kJ \quad (ج)$$

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} \quad ... \Delta H_5^o = -2 \times 241.79\ kJ \quad (و)$$

$$C_{(graphite)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} \quad \Delta H_6^o = \Delta H_4^o + \Delta H_2^o + \Delta H_5^o$$

$$= -74.72\ kJ = \Delta H_f^o(CH_4)_g$$

لتعطي المعادلة (أ). يلاحظ هنا ان ΔH_f^o هي حاصل الجمع لـ $(\Delta H_4^o + \Delta H_2^o + \Delta H_5^o)$

ويمكن توضيح حل المثال وفق المخطط المبين في الشكل (3-2):

$C_{(graphite)} + 2H_{2(g)}$ $\xrightarrow{\Delta H_f^o(CH_4)_g}$ $CH_{4(g)}$

$\Delta H_2^o + \Delta H_5^o$ $2O_2$ $-\Delta H_1^o = \Delta H_4^o$

$CO_{2(g)} + H_2O_{(g)}$

الشكل (3-2)

وعليه تكون انثالبية التكوين القياس (ΔH°_f) للميثان كما يلي :

$$(\Delta H^o_f)_{CH_4} = \Delta H^o_2 + \Delta H^o_5 + \Delta H^o_4$$

$$= -393.51 + (-483.58) + (802.37)$$

$$= -74.72 \text{ kJ}$$

يتضح في المثال (3) امكانية ايجاد انثالبية التكوين لاية مادة هيدروكاربونية من قياس انثالبية احتراقها الى غاز ثاني اوكسيد الكاربون وماء اضافة الى انثالبية احتراق كل من الهيدروجين والكاربون الى ماء وثاني اوكسيد الكاربون على التوالي .

6-3 انثالبية الاحتراق القياس (ΔH_c°)
(Standard Enthalpy of combustion)

تعرف انثالبية الاحتراق القياس بانها التغير في الانثالبية الذي يرافق الاكسدة التامة لمول واحد من مادة تحت ظروف قياسية الى نواتج الاكسدة تحت نفس الظروف القياسية . ولتعيين انثالبية الاحتراق القياس اهمية كبيرة خاصة لحساب انثالبية التكوين القياس للمركبات الكيميائية .

مثال 4

(أ) احسب انثالبية الاحتراق القياس (ΔH_c°) لاحتراق الامونيا من المعادلة ادناه مستفيداً من انثالبية التكوين القياس المدرجة في الجدول (3-1) .

(ب) ما هو التغير في الانثالبية لاحتراق (100) لتر من غاز الامونيا في درجة حرارة (25) مئوي وضغط واحد جو .

$$2NH_{3(g)} + 5/3\ O_{2(g)} = 2NO_{(g)} + 3H_2O_{(g)} \quad \Delta H^o?$$

الحل :

(أ) يبين هذا المثال كيفية حساب انثالبية تفاعل (انثالبية الاحتراق في التفاعل اعلاه) من انثالبية التكوين للمواد المتفاعلة والناتجة مستفيدين من قانون هيس. واستناداً على هذا القانون فأن انثالبية التفاعل اعلاه تساوي الى :

$$\Delta H^o = 2\ \Delta H_f^o\ (NO)_g\ + 3\Delta H_f^o\ (H_2O)_g - 2\Delta H_f^o(NH_3)_g\ -5/3\Delta H_f^o(O_2)_g$$

وبالتعويض عن انثالبية التكوين القياس لكل مادة، الجدول (3-1)، تصبح المعادلة كالاتى :

$$\Delta H^o = 2\ \times 90.25 + 3 \times (-241.79) - 2 \times (-46.19) - 5/2\ (0)$$

و

$$\Delta H^o = -\ 452.49\ kJ$$

يمثل المقدار (452.49-) التغير في انثالبية التفاعل اعلاه وهو لاحتراق مولين من الامونيا. وبما ان انثالبية الاحتراق القياس هي للاحتراق التام لمول واحد من المادة، لذا فان انثالبية الاحتراق القياس للامونيا تساوي الى :

$$(\Delta H_c^o)_{NH_{3(g)}} = -\frac{452.49}{2} = -\ 226.245\ kJ$$

(ب) ان التغير في الانثالبية لاحتراق اي مقدار من مادة تساوي حاصل ضرب انثالبية الاحتراق القياس لتلك المادة مضروبة بعدد مولات تلك المادة، ولذا وقبل اي شيء يجب ان نحسب عدد مولات الامونيا من المعلومات المعطاة في المثال. من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية فان عدد مولات الامونيا يساوي :

$$N_{(NH_3)} = \frac{PV}{RT} = \frac{1\ \times 100}{0.082 \times 298} = 4.09$$

وعليه فان التغير في الانثالبية (ΔH^o) لاحتراق 4.09 من الامونيا تساوي :

$$\Delta H^o = 4.09 \times (\Delta H^o_c)_{NH_{3(g)}}$$

$$\Delta H^o = 4.09 \times (-226.245) = -925.342 \ kJ.$$

مثال 5

احسب انثالبية التكوين القياس لغاز البروبان (C_3H_8) من انثالبية الاحتراق لكل من البروبان، الكاربون (الكرافيت)، والهيدروجين كما في التفاعلات التالية) :

$$C_3H_{8(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)} \quad ...\Delta H^o_c = -2220.08 kJ \text{ (أ)}$$

$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad ...\Delta H^o = -393.5 \ kJ \text{ (ب)}$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H^o = -285.85 \ kJ \text{ (ج)}$$

الحل : الطريقة الأولى

المطلوب في المثال هو حساب انثالبية التكوين القياس لغاز البروبان من عناصره المكونة اي انثالبية القياس للتفاعل :

$$4H_{2(g)} + 3C_{graphite} \longrightarrow C_3H_{8(g)} \quad \Delta H^o_f = ?$$

للحصول على المعادلة (د) من المعادلات (أ)، (ب)، و (ج) المبينة اعلاه نعكس المعادلة (أ) ونضرب المعادلة (ب) بالرقم (3) والمعادلة (ج) بالرقم (4) ثم نجمع المعادلات الناتجة جمعاً جبرياً كما مبين ادناه :

$$3CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_3H_{8(g)} + 5O_2 \quad \Delta H^o = 222.08 \ kJ$$

$$3C_{graphite} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_{2(g)} \quad \Delta H^o = 3 \times (-393.51) kJ$$

$$4H_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 4H_2O_l \quad \Delta H^o = 4(-285.85) kJ$$

بالجمع

$$3C_{(graphite)} + 4H_{2(g)} \longrightarrow C_3H_{8(g)} \quad \Delta H^o = -103.85 \ kJ$$

وعليه فان انثالبية التكوين القياس للبروبان تساوي

$$\Delta H_f^o(C_3H_8)_g = - 103.85 \text{ kJ.}$$

الطريقة الثانية :

تكون انثالبية الاحتراق في المعادلة (أ) كما يلي :

$$\Delta H_c^o = 3\Delta H_f^o(CO_2)_g + 4\Delta H_f^o (H_2O) - \Delta H_f^o (C_3H_8)_g - 0$$

وبالتعويض عن انثالبية التكوين القياس لغاز ثاني اوكسيد الكاربون وانثالية التكوين القياس السائل بما يساويهما من المعادلتين (ب) و (ج) على التوالى نحصل على :

$$-2220.08 = 3 \times (-393.51) + 4 \times (-285.85) - \Delta H_f^o(C_3H_8)_g$$

ومنها نحصل على

$$\Delta H_f^o (C_3H_8)_g = - 103.85 \text{ kJ.}$$

7-3 انثالبية المحلول (ΔH_s) (Enthalpy of solution)

لتحضير محلول لمذاب معين في مذيب معين ، تذاب كمية معينة من المذاب في مقدار معين من المذيب ونتيجة لذلك يحدث تغير في الانثالبية (انبعاث او امتصاص حرارة) تعرف بانثالبية المحلول وتعتمد قيمتها على تركيز المحلول المتكون في درجة حرارة معينة . هذا ويطلق على التغير في الانثالبية لاذابة مول واحد من المذاب في (n) مول من المذيب لتكوين محلول بتركيز معين بالانثالبية التكاملية للمحلول (Integral Enthalpy of solution) . فمثلاً عند اذابة مول واحد من غاز كلوريد الهيدروجين في عشر مولات من الماء فان انثالبية التكاملية للمحلول تساوي الى (-68.99) كيلو جول كما في المعادلة (3-19) :

$$HCl_{(g)} + 10H_2O \rightleftarrows HCl \,.\, 10H_2O \quad .... (\Delta H_s)_{25} = - 68.99 \text{ kJ} \quad ......(3\text{-}19)$$

ويتم تحديد تركيز المحلول النهائي بدلالة الكسر المولي لمكوناته مثل الكسر المولي

لكلوريد الهيدروجين (المذاب) = $\frac{1}{1+10} = \frac{1}{11}$

والكسر المولي للماء (المذيب) = $\frac{10}{1+10} = \frac{10}{11}$

لذا فان المقدار (**-68.99** كيلو جول) يمثل الانثالبية التكاملية للمحلول لمول واحد من كلوريد الهيدروجين لتكوين محلول بالتركيب المذكور اعلاه . وتحسب الانثالبية التكاملية للمحلول للتفاعل في المعادلة **(3-19)** كما يلي :

$$\Delta H_s = \Delta H_f (HCl.\ 10H_2O) - \Delta H_f (HCl_g) \qquad \textbf{..........(3-20)}$$

يلاحظ ان المعادلة **(3-20)** لاتشمل انثالبية تكوين الماء لانها قد اهملت بسبب تساوي عدد مولات الماء في طرفي المعادلة **(3-19)** المتعادلة وهي الحالة في جميع المعادلات الكيميائية المتعادلة التي يتساوي فيها عدد مولات المذيب في طرفيها .

مثال 6 :

احسب انثالبية التكوين لمحلول مكون من محلول واحد من كلوريد الهيدروجين في عشر مولات من الماء، اي $\Delta H_f(HCl.\ 10\ H_2O)$ ، من الانثالبية التكاملية للمحلول المعطاة في المعادلة **(3-19)** وانثالبية تكوين غاز كلوريد الهيدروجين المدرجة في الجدول **(3-1)** .

الحل :

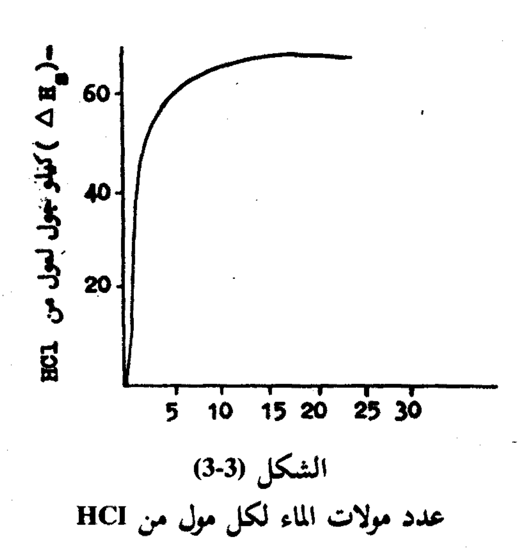
بالتعويض عن $\Delta H_f(HCl_g)$ و (ΔH_s) في المعادلة **(3-20)** ينتج

$$-68.99 = \Delta H_f (HCl.10H_2O) - (-92.30)$$

ومنها نحصل على

$$\Delta H_f\,(HCl\ \ 10H_2O) = 161\ .\ 29\ kJ$$

يبين الرسم في الشكل (1-3) العلاقة بين الانثالبية التكاملية لمحلول كلوريد الهيدروجين في الماء في درجة (25) مئوي . يلاحظ من الشكل (3-3)



الشكل (3-3)

عدد مولات الماء لكل مول من HCl

ان $(-\Delta H_s)$ لمول من (HCl) تزداد بصورة حادة كلما ازداد عدد مولات الماء، اي كلما اصبح المحلول الناتج اكثر تخفيفاً، الى ان تصل قيمة $(-\Delta H_s)$ الى قيمة محددة تبقى ثابتة لاتتغير مهما زاد التخفيف، ويطلق حينئذ عليها بالانثالبية التكاملية للمحلول في التخفيف اللانهائي (Integral Enthalpy of solution at Infinite Dilution).

وعليه يمكن تعريف الانثالبية التكاملية للمحلول في التخفيف اللانهائي بانها تمثل التغير في الانثالبية الناتجة من اضافة المادة المذابة في كمية كبيرة من المذيب لدرجة ان اية اضافة جديدة من المذيب لاتؤدي الى اي تغير في الانثالبية. ويمكن تمثيل ذلك في حالة كلوريد الهايدروجين والماء بالمعادلة التالية :

$$HCl_{(g)} + aq \longrightarrow HCl_{(aq)} \quad .... (\Delta H_s)_{298k} = -75.14 \text{ kJ / mol HCL}$$

حيث الرمز (aq)، وهو اختصار للكلمة (aqueous) التي تعني مائي، يعني **محلول** مائي مخفف لدرجة بحيث ان اية مادة جديدة من الماء لاتؤدي الى تغير في الانثالبية، لذا فان (HCl_{aq}) يعني محلول كلوريد الهيدروجين في ما لانهاية من التخفيف، وعليه تمثل (H_s = -75.14 كيلو جول) الانثالبية التكاملية للمحلول في التخفيف اللانهائي في المول من كلوريد الهيدروجين. يمكن كتابة المعادلة (3-21) كالاتي :

$$HCl_{(g)} + aq \longrightarrow H^+_{aq} + Cl^-_{aq} \quad .... (\Delta H_s)_{298k} = -75.14 \text{ kJ/mole}$$

......(3-22)

ومن انثالبية التكاملية للمحلول في التخفيف اللانهائي وانثالبية تكوين غاز كلوريد الهيدروجين يمكن حساب انثالبية تكوين ايون الكلوريد في المحلول كما يلي. من تعريف انثالبية تكوين غاز كلوريد الهيدروجين فأن:

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \longrightarrow HCl_{(g)} \quad .... (\Delta H^o_f)_{298k} = -92.31 \text{ kJ/mole}$$

ومن الجمع الجبري للمعادلتين **(3-22)** و **(3-23)** نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{1}{2} H + \frac{1}{2} Cl + aq. \longrightarrow H^+_{aq} + Cl^-_{aq} \quad \Delta H_{298k} = -167.45 \text{ kJ/mol}$$

..........(3-24)

يمكن ان تكتب انثالبية التفاعل **(Δ H)** في المعادلة **(3-24)** كما يلي :

$$\Delta H = \Delta H^o_f (H^+)_{aq} + \Delta H^o_f (Cl^-)_{aq} - \frac{1}{2} \Delta H^o_f (H_2)_g - \frac{1}{2} \Delta H^o_f (Cl_2)_g$$

وبالتعويض عن القيم المعلومة نحصل على المعادلة :

$$-167.45 = \Delta H^o_f (H^+)_{aq} + \Delta H^o_f (Cl^-)_{aq} - 0 - 0 \quad \textbf{(3-25)}$$

التي تدل على ان المقدار (-167.45 كيلو جول) يمثل مجموع انثالبيتي التكوين لايوني الهيدروجين والكلوريد في المحلول (او انثالبية التكوين لكلوريد الهيدروجين في محلول مائي مخفف الى ما لانهاية). وباعتماد القيمة صفر لانثالبية التكوين لايون الهيدروجين في المحلول المائي ($H_f^{\circ}(H^+)_{aq}$ = صفر)، اي ان

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + aq = H^+_{(aq)} \qquad .... \Delta H^{o} = 0$$

امكن تعيين قيم (نسبية) لانثالبيات التكوين لعديد من الايونات (الجدول 3-2) الان بتعويض $\Delta H_f^o(H^+)_{aq} =$ صفر في المعادلة (3-25) يمكن حساب انثالبية تكوين ايون الكلوريد كما يلي :

$$-167.45 = 0 + \Delta H_f^o(Cl^-)_{aq} - - 0$$

او ان

$$\Delta H_f^o(Cl^-)_{aq} = - 167.45 \text{ kJ/mol.}$$

عند تخفيف محلول باضافة زيادة من المذيب يحدث تغيراً في الانثالبية يعرف بانثالبية التخفيف Enthalpy of Dilution . فمثلاً يمثل التغير في الانثالبية نتيجة تخفيف محلول (0.555) مولالي من $(HCl.\ 100\ H_2O)HCl$ الى محلول 0.278 مولالي $(HCl.200H_2O)$ باضافة $(100H_2O)$ كما في المعادلة :

$$HCl.\ 100H_2O + 100H_2O = HCl.\ 200H_2O \quad \Delta H \quad ....(3\text{-}26)$$

ولايجاد انثالبية التخفيف للمعادلة (3-26) يستفاعد من المعادلتين التاليتين

$$HCl_{(g)} + 200H_2O = HCl.\ 200H_2O \quad \Delta H = -73.76kJ ....(3\text{-}27)$$

$$HCl_{(g)} + 100H_2O = HCl.\ 100H_2O \quad \Delta H = -73.39kJ \ ....(3\text{-}82)$$

والان بعكس المعادلة (3-28) وطرحها جبرياً من المعادلة (3-27) نحصل على المعادلة **التالية :**

$$HCl.100H_2O + 100H_2O = HCl.\ 200H_2O \quad \Delta H=0.376\ kJ \cdots\cdots (3\text{-}29)$$

التي هي نفس المعادلة (3-26) والتغير في الانثالبية (H = 0.376 كيلو جول) يمثل انثالبية التخفيف .

يلاحظ مما تقدم ان انثالبية التخفيف هي الفرق بين انثالبيتي تكامل محلول بين تركيزين معلومين ومختلفين .

الجدول (3-2) : انثالبية تكوين الايونات في المحلول المائي في درجة 25 مئوي .

الايون	ΔHfo كيلو جول/مول	الايون	ΔHfo كيلو جول/مول	الايون	ΔHfo كيلو جول/مول
H^{+}	0	$NH4^{+}$	132.80-	NO_3^{-}	206.56-
Li^{+}	278.46-	Ba^{++}	538.36-	SO_4^{-2}	-907.51-
Na^{+}	239.66-	OH^{-}	229.94-	ClO_4^{-}	131.41-
K^{+}	251.21-	F^{-}	329.11-	PO_4^{3-}	1284.1-
Ag^{+}	105.90-	Cl^{-}	167.46-	HPO_4^{2-}	1298.7-
Mg^{++}	461.95-	Br^{-}	120.92-		
Cu^{++}	64.39-	I^{-}	55.94-		
Zn^{++}	152.42-	CO_3^{2-}	676.26-		

مثال (7)

في المعلومات المتوفرة في الجدول (2-3) احسب انثالبية التفاعل التالي في درجة 25 مْ :

$$Na_{(s)} + 2H_2O_l \longrightarrow 2Na^+_{(aq)} + 2OH^- + H_{2(g)} \qquad \Delta H_{298k}?$$

الحل

تحسب حرارة التفاعل اعلاه كما يلي :

$$\Delta H = 2\ H_f^o\ (Na^+_{aq}) + 2\Delta H_f^o(OH^-_{aq}) + \Delta H_f^o(H_{2(g)}) -$$

$$2\Delta H_f^o(NO_3) - 2\Delta H_f^o\ (H_2O)$$

ومن قيم انثالبيات التكوين القياس المدونة في الجدولين (3-1) و (3-2) وتعويضها في المعادلة اعلاه نحصل على حرارة التفاعل :

$$\Delta H_{298} = 2\ \times (-239.66) + 2\ (-229.94) + (0) - 2(0) - 2(-285.85)$$

$$\Delta H_{298} = -\ 367.5\ kJ.$$

8-3 انثالبية التعادل (Enthalpy of Neutralization)

تعرف انثالبية التعادل بانها التغير في الانثالبية نتيجة تفاعل حامض مع قاعدة في محلول مخفف الى ما لانهاية. لناخذ على سبيل المثال تفاعل مول من حامض الهيدروكلوريك المائي (HCl.aq) مع مول من هيدروكسيد الصوديوم المائي (NaOH aq) في درجة حرارة (25) مئوي وضغط واحد جو كما في المعادلة التالية :

$$HCl.\ aq + \tilde{a}OH\ .aq \longrightarrow NaCl.aq + H_2O$$

تمثل القيمة (-57.1) كيلو جول انثالبية تفاعل مول واحد من ايون (H +) مع واحد من ايون (-OH) في حالة حامض قوي مع قاعدة قوية وتعرف بانثالبية التعادل وتكون ثابتة تقريباً. لقد فسرت هذه الثبوتية في انثالبية التعادل على اساس ان كلا من الحامض والقاعدة يمثلان الكتروليتات قوية تتأين كلياً في المحاليل

المخففة الى ما لانهاية الى ايوناتها المكونة. وبما ان الملح المتكون (Nacl) هو الاخر الكتروليتا قويا فلذلك يتوقع ان يقتصر التفاعل على ايونات (H^+) و (OH^-) لتكوين الماء الضعيف التاين جداً ويبقى الملح بشكل ايونات محاطة بجزيئات الماء متفككة متباعدة. لذا يمكن التعبير عن التفاعل كما يلي:

$$H^+.aq + OH^-.aq = H_2O_l + aq \qquad \Delta h = -57.1\ kJ$$

وعليه فان التغير في الانثالبية هو في الحقيقة للتفاعل بين ايونات (H^+) و (OH^-) بغض النظر عن مصدريهما.

اما في حالة الحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة فان الحال يختلف اذ ان قسماً من الحامض يتأين ليعطي ايونات (H^+) مع تاين قسم مكافيء من القاعدة ليعطي ايونات (OH^-). وعليه فان انثالبية التفاعل في هذه الحالة تشمل، الى انثالبية تفاعل (H^+) مع ايونات (OH^-) لتكوين ماء غير متاين. تغيراً في الانثالبية بسبب تاين الحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة في المحلول خلال التفاعل، ومثال على ذلك تفاعل حامض الخليك مع هيدروكسيد الامونيوم.

اما انثالبية تعادل حامض قوي مع قاعدة ضعيفة او بالعكس فيتضمن التأين الكامل للالكتروليت القوي مع التاين الجزئي للالكتروليت الضعيف. وان القسم غير المتأين من الالكتروليت الاخير يبدأ بالتأين ويستمر التاين الى ان ينتهي التفاعل. ويمكن حساب انثالبية التعادل بالجمع الجبري لجميع معادلات التأين والتعادل وتفاعل ايوني (H^+) و (OH^-). وقد تكون قيمة انثالبية التعادل اكبر او اقل من (57.1-) كيلو جول كما مبين في التفاعلين التاليين:

$$HF_{aq} + NaOH_{aq} = NaF_{aq} + H_2O_l \quad .... (\Delta H)^o_{298} = -68.6\ kJ$$

$$HCN_{aq} + KOH_{aq} = KCN_{aq} + H_2O_l \quad .... (\Delta H)^o_{298} = -11.7\ kJ$$

9-3 انثالبية الاصرة (Bond Enthalpy)

تعرف الطاقة اللازمة لتفكك الاصرة (A-B) وتكوين الذرتين (A) و (B) كما في المعادلة:

$$A - B_{(g)} = A_{(g)} + B_{(g)} \qquad (3\text{-}30)$$

بطاقة تفكك الاصرة (A-B) (Bond Dissociation Energy) ويرمز لها بـ (A-B) DH° . ان هناك عدد من التعاريف لطاقة تفكك الاصرة الا اننا سوف نتبع التعريف الذي اقترحه اس . دبليو . بنزن (S.W.Benson) حيث عرفت طاقة تفكك الاصرة بانها التغير في الانثالبية للتفاعل الكيميائي الذي يتضمن تفكك مول واحد من اصر محددة وفصل الذرتين ، او الجذرين ، المكونين لها عن بعضها البعض ، اي ΔH^o الى التفاعل الكيميائي ، وعليه فان DH°(A-B) للاصرة (A-B) في التفاعل (3-30) تعد بمثابة (ΔH^o_{298}) التفاعل . فبالنسبة للجزيئات ثنائية الذرة كجزيئة الهيدروجين ، فان انثالبية التفاعل تمثل انثالبية الاصرة كما في التفاعل :

$$H_{2(g)} \longrightarrow 2H_{(g)} \; .... \qquad (\Delta H^o)_{298} = 436 \; kJ / mol.$$

في حالة الاواصر المتواجدة في الجزيئات متعددة الذرات فان المعلومات التي تعطى في معدل انثالبيات الاواصر ، حيث من الضروري وضع بعض الافتراضات لاجل الحصول على قيم تتلائم مع الجزيئات المختلفة . ومن هذه الافتراضات :

1 ــ اعتبار تشابه الاواصر من النوع الواحد كاصرة (C-H) في الميثان واصرة (C-C) في البروبان . ولو ان ذلك ليس بالصحيح كلياً فمثلاً يلاحظ بعض الاختلاف في قيم تفكك الاواصر في التفاعلات التالية :ــ

$$CH_{4(g)} \longrightarrow CH_{3(g)} + H_{(g)} \quad ... \quad (\Delta H^o)_{298} = 431 \; kJ/mol$$

$$CH_{3(g)} \longrightarrow CH_{2(g)} + H_{(g)} \quad ... \quad (\Delta H^o)_{298} = 364 \; kJ / mol$$

$$CH_{2(g)} \longrightarrow CH_{(g)} + H_{(g)} \quad ... \quad (\Delta H^o)_{298} = 523 \; kJ / mol$$

$$CH_{(g)} \longrightarrow C_{(g)} + H_{(g)} \quad ... \quad (\Delta H^o)_{298} = 339 \; kJ / mol$$

---

* S. W. Benson , J. Chem. Educ. , 24 , 502 (1965)

يلاحظ بعض الاختلاف في قيم انثالبيات تفكك الاصرة الا انه اذا جمعنا هذه القيم الاربع لانثالبيات تفكك الاصرة وقسمناه على اربعة فيكون ناتج القسمة 414.3 كيلو جول للمول بمثابة معدل انثالبية الاصرة (C-H) في الميثان وهي مقاربة لقيمة معدل انثالبية الاصرة التي نحصل عليها من انثالبية التذرية (Enthalpy of Atomization) للميثان كما في التفاعل التالي :

$$CH_{4(g)} \longrightarrow C_{(g)} + 4H_{(g)} \quad (\Delta H^o)_{298} = 1661.8\ kJ/mol$$

تمثل هذه القيمة (1661.8) كيلو جول للمول انثالبية التذرية للميثان وربعها الذي يساوي الى (415.45) كيلوجول للمول، يعطي قيمة انثالبية الاصرة .

2 ــ ان انثالبيات الاواصر لاتعتمد على الجزيئات التي تتواجد فيها، فمثلاً انثالبية الاصرة (C-H) في الميثان هي نفسها في الايثان او البروبان . ولو ان التفاعل التالي :

$$CH_3CH_{3(g)} \longrightarrow CH_3CH_{2(g)} + H_{(g)} \quad (\Delta H^o)_{298} = 402\ kJ/mol$$

يحتاج تقريباً (402) كيلو جول لتفكك مول واحد من اصرة (C-H) مقارنة بالقيمة (431) كيلو جول لتفكك مول واحد من هذه الاصرة في الميثان، الا ان باقي اواصر (C-H) تحتاج انثالبيات تقع قيمها ضمن هذه المدى .

ان التغير في الانثالبية الذي يصاحب التفكك التام لجزيئة الى ذريتها المكونة في الحالة الغازية يعد مساوياً الى مجموع انثالبيات تفكك جميع الاواصر الكيميائية التي تتضمنها الجزيئة . فمثلاً في حالة جزيئة الكحول المثيلي :

$$CH_4OH_{(g)} \longrightarrow C_{(g)} + 5H_{(g)} + O_{(g)} \quad .... \Delta H^o = ?$$

فان (ΔH^o) في التفاعل (36-3) تعرف بمجموع انثالبية اواصر الكحول المثيلي وتساوي الى : (4 × معدل انثالبية الاصرة (C-H) + معدل انثالبية الاصرة (C-O) + معدل انثالبية الاصرة (O-H)) .

• لقد تم التوصل الى قيم مقبولة ، بالاستعانة بالمعلومات اللازمة ، لمعدل الانثالبية للعديد من الاواصر الكيميائية ، الجدول (3-3) .

الجدول (3-3): معدل انثالبيات بعض الاواصر في درجة 25 مئوي .

ΔH^{0} كيلو جول/مول	الاصرة	ΔH^{0} كيلو جول / مول	الاصرة	ΔH^{0} كيلو جول/مول	الاصرة
161	N-N	711.28	C=O	436	H-H
945.58	N≡N	348	C-C	563	H-F
391	N-H	615.05	C=C	432	H-Cl
339	H-S	811.7	C≡C	366	H-Br
				299	H-I
259	C-S	292	C-N	139	O-O
185	F-F	878.64	C≡N	493.7	O=O
243	Cl-Cl	441	C-F	463	O-H
193	Br-Br	328	C-Cl	413	C-H
151	I-I	276	C-Br	351	C-O
717	$C_{(S)}$ (graphite) $\longrightarrow$ $C_{(g)}$				

وباستخدام هذه القيم لمعدل انثالبية الاصرة اصبح من الممكن **تعيين** انثالبيات تكون مركبات عديدة وانثالبيات تفاعلات مختلفة يصعب تعيين قسم منها او يستحيل بالطرق التجريبية. يمكن القول بصورة عامة ان التغير في انثالبية تفاعل = مجموع انثالبيات الاواصر المنشطرة ــ مجموع انثالبيات الاواصر المتكونة.

من المهم استخدام الاشارة المناسبة لانثالبية الاصرة في الحسابات سواء لتكوين الاصرة او تفككها.

مثال (8)

احسب انثالبية التفاعل التالي مستعيناً بالجدول (3-3) للحصول على المعلومات اللازمة:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(g)}$$

الحل

يتضمن التفاعل انشطار مولين من اواصر (H-H) ومول واحد من اواصر (O = O). وعليه فان انثالبية التفاعل تساوي الى:

$$\Delta H = 2(436) + (493.7) - 4\ (463) = -\ 486.3\ kJ$$

ولتكون مول واحد من الماء في المعادلة اعلاه. فان التغير في الانثالبية يساوي الى نصف القيمة المحسوبة اي (-243.15) كيلو جول للمول وهي مقاربة جداً لانثالبية تكوين الماء في الحالة الغازية الذي يساوي (-241.79) كيلو جول للمول.

مثال (9)

من المعلومات المتوفرة في الجدول (3-3) احسب حرارة التفاعل:

$$H_2C = CH_2 + H_2 \longrightarrow H_3C - CH_3$$

الحل

يتضمن التفاعل انشطار مول واحد من اصرة (C=C) ومول واحد من اصرة (H-H) وتكون مول واحد من اصرة (C-C) ومولين من اصرة (C-H). وعليه فان انثالبية التفاعل تساوي :

$$\Delta H = 615.05 + 346 - 348 - 2(413) = - 122.95 \text{ kJ}$$

يعرف التغير في الانثالبية اعلاه بانثالبية المدرجة (Enthalpy of Hydro genation)

مثال (10)

احسب حرارة التفاعل :

$$C_{(s)} + 2H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CH_3OH_{(g)}$$

مستفيداً من المعلومات الواردة في حلي المثالين (8) و (9)

الحل

يتضمن التفاعل المذكور (1) عملية تذرية الكاربون الصلب (كرافيت) الى الكاربون الذري بالحالة الغازية وانشطار مولين من اصرة (H-H) ونصف مول من اصرة (O=O) و (2) تكون ثلاثة مولات من اصرة (C-H) ومول واحد من اصرة (C-O) ومول واحد من اصرة (O-H)، وعليه تصبح انثالبية التفاعل كالاتي :

$$(\Delta H^{o})_{298} = 716.68 + 2(436) + \frac{1}{2}(493.7) - 3(413) - (351) - (463)$$
$$= -217.47 \text{ kJ / mol}$$

ان هذه القيمة (-217.47) كيلو جول للمول مقاربة لانثالبية تكون غاز الكحول المثيلي المعينة تجريبياً والتي تساوي (-201.17) كيلو جول للمول .

10-3 تأثير درجة الحرارة على ΔH

ان قيم انثالبية التكوين المدرجة في الجدول (1-3) مخصصة لدرجة حرارة (298) مطلقة، اي ان المواد المتفاعلة والناتجة في درجة حرارة (298) مطلقة. ولاجل معرفة انثالبية التكوين في درجة حرارة اخرى فاننا بحاجة الى معادلة تبين اعتماد الانثالبية على درجة الحرارة. وللتوصل الى مثل هذه المعادلة نتصور المخطط (3-3)، حيث تمثل الخطوة (1) تفاعلاً معيناً في :

$$\begin{array}{ccccl} A + B & \xrightarrow[(3)]{(\Delta H_3)_{T_2}} & C + D & \ldots & (T_2 \text{ في درجة حرارة}) \\ \uparrow (2) & & \downarrow (4) & & \\ A + B & \xrightarrow[(1)]{(\Delta H_1)_{T_1}} & C + D & \ldots & (T_1 \text{ في درجة حرارة}) \end{array}$$

$\left(\text{تسخين من } T_1 \text{ الى } T_2\right) \Delta H_2$ ، $\Delta H_4 \left(\text{تبريد من } T_2 \text{ الى } T_1\right)$

المخطط (3-3).

درجة حرارة معلومة (T_1) وانثالبية معلومة (ΔH_1) في درجة حرارة معينة (T_2) اما الخطوة (2) فتمثل عملية تسخين المواد المتفاعلة (B,A) من درجة حرارة (T_1) الى درجة حرارة (T_2) وتمثل الخطوة (4) عملية تبريد المواد الناتجة (D,C) من

درجة حرارة (T_2) الى درجة حرارة (T_1) هذا وان جميع الخطوات المذكورة اجريت تحت ضغط ثابت مساو الى واحد جو. ولحساب (ΔH_3) يمكن الافادة من حقيقة ان التغير في الانثالبية لاي تفاعل يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهاية ولا يعتمد على الطريق الذي يسلكه التفاعل لتحول من مواد متفاعلة الى نتاجات التفاعل. وعليه فان (ΔH_1) للخطوة (1) يجب ان يساوي الى مجموع التغيرات في الانثالبيات التي تصاحب الخطوة (2)،(3) و (4) اي ان :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad \text{..........(3-31)}$$

حيث تحسب كما يلي :

$$(\Delta H_1)_{T_1} = \Delta H_f^o(C) + \Delta H_f^o(D) - \Delta H_f^o(A) - \Delta H_f^o(B) \quad \text{..........(3-32)}$$

علماً ان (ΔH_f^o) تمثل انثالبيات التكوين للمواد المتفاعلة والنتاجات في درجة حرارة T_1 وان (H_2) انثالبية تسخين المواد المتفاعلة من درجة حرارة (T_1) الى درجة حرارة (T_2) ولكون العملية لاتتضمن اي تغيير في الحالة لذا فان :

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} \{ C_p(A) + C_p(B) \} \quad dT \quad \text{..........(3-33)}$$

حيث (C_p) السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للمواد المتفاعلة. وتحسب $(\Delta H)_3$ ، انثالبية التفاعل في درجة حرارة (T_2)، كما يلي :

$$(\Delta H_3)_{T_2} = \Delta H_f^o(C) + \Delta H_f^o(D) - \Delta H_f^o(A) - \Delta H_f^o(B) \quad \text{..........(3-34)}$$

وهنا تمثل (ΔH_f°) انثالبيات التكوين القياس للمواد المتفاعلة والنتاجات في درجة حرارة (T_2). اما (ΔH_4) المصاحبة لعملية تبريد نتاجات التفاعل من درجة حرارة (T_2) الى درجة حرارة (T_1) فتحسب من المعادلة :ـــ

$$\Delta H_4 = \int_{T_2}^{T_1} \{C_p(C) + C_p(D) \} \, dT \quad \text{..........(3-35)}$$

وبتعويض المعادلتين (3-33) و (3-34) في المعادلة (3-31) ينتج :

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \{C_p(A) + C_p(B)\}\ dT + \Delta H_3 + \int_{T_2}^{T_1} \{C_p(C) + C_p(D)\}\ dT \qquad \text{.........(3-36)}$$

وبتغير حدود التكامل للحد الاخير للطرف الايمن من المعادلة (3-36) واعادة ترتيب المعادلة الناتجة نحصل على :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \{C_p(C) + C_p(D)\}\ dT - \int_{T_1}^{T_2} \{C_p(A) + C_p(B)\}\ dT \qquad \text{..........(3-37)}$$

وبما ان

$$\Delta C_p \equiv C_p(C) + C_p(D) - C_p(A) - C_p(B)$$

لذا يمكن كتابة المعادلة (3-37) بالشكل التالي :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p\ dT \qquad \text{..........(3-38)}$$

وهكذا اصبح ممكناً حساب (ΔH_3) للتفاعل في درجة حرارة (T_2) من قيم السعات الحرارية تحت ضغط ثابت للمواد المتفاعلة والناتجة ومن قيمة (ΔH_1) المعلومة للتفاعل في درجة حرارة (T_1) .

اما في حالة اعتماد قيمة (C_p)، لكل مادة من المواد المتفاعلة ونتاجات التفاعل على درجة الحرارة وفق العلاقة التالية :

$$C_p = a + bT + cT^2 + \ldots\ldots$$

فانه يمكن حساب (ΔC_p) كما يلي :

$$\Delta C = \Delta a + \Delta bT + \Delta CT^2 + \ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(3\text{-}39)$$

وبتعويض المعادلة (3-39) في المعادلة (3-38) تنتج المعادلة التالية :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta bT + \Delta CT^2)\, dT \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(3\text{-}40)$$

وبتكاملها نحصل على :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta a\,(T_2 - T_1) + \Delta b\,(T_2^2 - T_1^2) + \Delta C\,(T_2^3 - T_1^3) + \ldots$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots(3\text{-}41)$$

وباستخدام المعادلة (3-41) يمكن حساب (ΔH_3) من المعلومات المتوفرة اما في حالة عدم اعتماد السعات الحرارية (C_p) للمواد المتفاعلة ونتاجات التفاعل على درجة الحرارة الى درجة كبيرة ، اي ان قيم (C_p) تبقى ثابتة على مدى درجات الحرارة المتوفرة كان يكون الفرق بين T_1 و T_2 ليس بالكبير ، فان (ΔC_p) في هذه الحالة يكون مقدار ثابت يمكن اخراجه خارج التكامل وتصبح المعادلة (3-38) بعد تكاملها كالاتي :

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta C_p\,(T_2 - T_1) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(3\text{-}42)$$

والتي يمكن بواسطتها حساب ΔH_3 من قيم (ΔH_1) ، (ΔC_p) ، (T_1) و (T_2).

مثال (11)

احسب حرارة انصهار الماء في درجة (263) مطلقة اذا علمت ان حرارة انصهاره في درجة حرارة (273) مطلقة تساوي (6.01) كيلو جول للمول وان (C_p) للماء السائل تساوي (75) جول/مط. مول. وللجليد تساوي (33) جول/مط. مول، على افتراض ان C_p الماء السائل و C_p الجليد لاتعتمدان على درجة الحرارة.

الحل

حرارة انصهار الماء في درجة (263) مطلقة يمكن حسابها باستخدام المعادلة (3-42). اولاً يجب حساب (C_p) كما يلي:

$$\Delta C_p = 75 - 33 = 42 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ومن المعادلة (3-42)

$$\Delta H_{263} = \Delta H_{273} + \Delta C(T_2 - T_1)$$

فان

$$\Delta H_{263} = 6010 + 42 (263 - 273)$$
$$= 5590 \text{ J mol}^{-1}$$

اسئلة الفصل الثالث

1 ــ احسب مقدار الحرارة الناتجة من احتراق متر مكعب واحد من غاز الميثان تحت الظروف الاعتيادية (صفر مئوي وضغط واحد جو) مستفيداً من المعلومات المتوفرة في الجدول (1-3).
(الجواب 35827.76 كيلو جول)

2 ــ عند الاحتراق التام للغازات التالية H_2 و CH_4 و CH_3OH و C_2H_4 و C_2H_2 و CH_3CH_2OH و C_3H_8 ينتج غاز ثاني اوكسيد الكاربون والماء السائل. من المعلومات المتوفرة في الجدول (3-1) احسب حرارة احتراق كل غاز، وبين اي من هذه الغازات افضل وقوداً اذا اريد استخدامه كوقود. احسب التغيرات في الطاقة لتفاعلات الاحتراق.

3 ــ اذا علمت ان حرارة الاحتراق القياس في درجة (298) مطلقة (ΔH^o_{298}) للمواد الهيدروجين، البنزين، والسايكلوهكسان هي ,(-3169.46) (-241.84) و (-3988.91) كيلو جول مول$^{-1}$ على التوالي. احسب $(H_{298}^{\circ}$) للتفاعل:

$$C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{12(g)}$$

احسب (ΔH) لهذا التفاعل في درجة حرارة (125) مئوي اذا علمت ان: السعات الحرارية المولارية لغاز البنزين (C_6H_6) هي $(C_p = 2.8 + 0.059$ $T)$، ولغاز (H_2) هي $(C_p = 6.9)$ ولغاز السايكلوهكسان هي $(C_p = 2.6 + 0.096\ T)$ على مدى درجات الحرارة من 290 والى 400 مطلقة.
(الجواب -206.06 , -211.59 كيلو جول)

4 ــ من المعلومات المتوفرة في الجدول (3-2) احسب (ΔH^o) للتفاعلات:

$$Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

$$Ag_{(s)} + H^+_{(aq)} = Ag^+_{(aq)} + \frac{1}{2} H_{2(g)}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

5 ـــ من المعلومات المتوفرة في التفاعلات التالية في درجة حرارة (25) مئوي :

$$Na_{(s)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} = NaCl_{(s)} \qquad \Delta H^o = -411\ kJ$$

$$H_{2(g)} + S_{(s)} + 2O_{2(g)} = H_2SO_{(l)} \qquad \Delta H^o = -811.3\ kJ$$

$$2Na_{(s)} + S_{(s)} + 2O_{2(g)} = Na_2SO_{4(s)} \qquad \Delta H^o = -1382.8\ kJ$$

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} = HCl_{(g)} \qquad \Delta H^o = -92.3\ kJ$$

احسب (ΔH) للفتاعل التالي في درجة حرارة (25) مئوي :

$$2NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(l)} = Na_2SO_{4(s)} + 2HCl_{(g)}$$

6 ـــ احسب التغير في الانثالبية لتخفيف محلول ($HCl.100H_2O$) الى تخفيف لانهائي مستفيداً من المعلومات التالية :

$$HCl_{(g)} + 100\ aq = HCl\ .\ 100\ aq \qquad \Delta H = -73.39\ kJ$$

$$HCl_{(g)} + 100\ aq = HCl.100aq \qquad \Delta H = -74.85\ kJ$$

7 ـــ من انثالبيات الاواصر المتوفرة في الجدول (3-3) احسب انثالبية التكوين للبروبان ، C_2H_5SH, $(CH_3)_2NH$.

8 ـــ من المعلومات المتوفرة في الجدول (3-3) احسب (H) للتفاعلات الغازية التالية :

$$HBr + CH_2 = CH_2 \rightleftharpoons CH_3CH_2\ Br$$

$$CH_3CH_2\ CH_2OH \rightleftharpoons H_2O + CH_3\ CH = CH_2$$

$$CH_4 + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + CH_3\ Cl$$

9 ـــ احسب لنثالبية التفاعل التالي في درجة حرارة (25) مئوي (H°_{298})

$$\frac{1}{2} N_{2(g)} + 3/2\ H_{2(g)} = NH_{3(g)}$$

مستخدماً انثالبيات التكوين القياس المدونة في الجدول (3-1) ثم احسب انثالبية نفس التفاعل من درجة حرارة (500) مئوي اذا علمت ان :

$$C_p(NH_3)_g = 25.895 + 33 \times 10^{-3}\ T - 30.46 \times 10^{-7}\ T^2\ kJ\ k^{0\text{-}1} mol^{-1}$$

$$C_p(N_2)_g = 27.372 + 5.23 \times 10^{-3} T - 0.\text{-}03 \times 10^{-7} T^2\ kJ\ k^{0\text{-}1}\ mol^{-1}$$

$$C_p(H_2)_g = 29.066 - 0.83 \times 10^{-3}\ T + 20.12 \times 10^{-7}\ T^2\ kJ\ k^{0\text{-}1} mol^{-1}$$

(الجواب= ΔH^o_{298} = - 46.2 كيلو جول مول$^{-1}$ ، ΔH^o_{773} = - 54 كيلو جول مول$^{-1}$.

الفصل الرابع

القانون الثاني للدينمية الحرارية

Second Law of Thermodynamic

بالرغم من ان القانون الاول يحدد العلاقة بين الحرارة الممتصة والشغل الذي تقوم به المنظومة، وينص على انه عند تحول الطاقة من صورة الى اخرى يبقى مجموع الطاقة محافظ عليه، الا ان هذا القانون لايضع تحديدات على مصدر الطاقة الحرارية ولا على اتجاهها. حسب القانون الاول لا توجد استحالة في استخدام الجليد لتسخين الماء باستعمال الطاقة المخزونة في الجليد.

كما ان القانون الاول لايضع تحديدا على امكانية انتقال الحرارة من مصدر بارد الى مصدر ساخن. كما لايعتبر جريان الماء من المستوى الادنى الى المستوى الاعلى عملية مستحيلة.

يحدد القانون الثاني امكانية حدوث مثل هذه العمليات كما انه ينبؤنا بالعمليات التي يمكن أن تحدث بصورة تلقائية، مثل انتقال الحرارة في قضيب حديدي من الطرف الساخن الى الطرف البارد وليس العكس. وهنالك شواهد لاتحصى ولاتعد للعمليات التي تكون احادية الاتجاه في الطبيعة. وبما ان هذه العمليات تحدث تغيرات في الطاقة لذا تبرز ضرورة وجود دالة دينمية حرارية يكون بمقدورها قياس هذه التغيرات عندما تتغير المنظومات من حالة الى اخرى. والدالة الملائمة لهذا الغرض هي الانتروبي التي يرمز لها بالحرف S وان تغير الانتروبي ΔS هو الذي يخبرنا فيما اذا كان بالامكان ان تكون أية عملية تغير فيزيائي، أو عملية تفاعل كيميائي عملية تلقائية أم لا، والانتروبي هو دالة الحالة والدليل على ذلك هو ان الطريقة التي تتوزع فيها الطاقة هي خاصية للمنظومة الجديدة. وهناك تعريفان لهذه

الدالة، تعريف احصائي واخر دينمي حراري. يتعلق الاول بحساب الطاقة المتبعثرة بين المكونات، بينما يختص الاخر بالتغير الحراري وحالة من علاقة في تغيير الطاقة للمنظومة. ان التغير في الانتروبي ds عبارة عن تفاضل مضبوط، وسنتناول في هذا الفصل الانتروبي.

1-4 الانتروبي S (الإختلاج) Entropy

لقد اصبح بالامكان الان ادخال الدالة الجديدة في موضوع الدينمية الحرارية وهي الانتروبي التي تكمل مجموعة المقادير الدينمية الحرارية التي تعتمد على حالة المنظومة المعزولة اذ ان الانتروبي يعتمد على الحالة الاولية والنهائية للمنظومة كما هو الحال في U و H لذلك من الممكن كتابة التغير في الانتروبي:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \qquad \text{..........(4-1)}$$

حيث ان S_1 و S_2 يمثلان انتروبي المنظومة في الحالة الابتدائية والنهائية على التوالي. وبما ان الطاقة الحرارية هي حالة عشوائية واذا ما سخنت المنظومة فسنتوقع ازدياد الانتروبي. ومن هنا يمكن مساواة التغير في الانتروبي التفاضلي ds مع كمية الحرارة المضافة dq الا انه لايصح هذا لسببين الاول ان q هي دالة مسلك وليست دالة حالة، وثانياً ان تعريف الانتروبي يجب ان يأخذ بالاعتبار درجة حرارة المنظومة، فانتقال كمية من الحرارة الى جسم بارد يسبب عشوائية اكبر مما اذا انتقلت الى جسم حار، وعليه نجد ان ابسط فرضية ان نضعها هي ان وضع dq على العشوائية يتناسب عكسيا مع درجة الحرارة المطلقة T. لذلك نحاول ان نشخص التغير في الانتروبي بالمقدار dq/T. ولا يمكن ان يكون المقدار (dq/T) دالة حالة ما لم يجري عليه تحوير. ذلك هو تقييد هذه التغيرات بانتقالات عكوسة للحرارة. عندئذ نجد ان $dq_{rev/T}$ تكون دالة حالة. وعليه يكون التعريف الدينمي الحراري للانتروبي هو

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \qquad \text{..........(4-2)}$$

ان الانتروبي يمثل بنسبة تأثير العشوائية dq_{rev} الى مقياس كمية العشوائية التي هي درجة الحرارة T. وفي حالة تغير رجوعي محدود عند درجة حرارة ثابتة تكتب ds بشكل ΔS وتصبح dq_{rev} بشكل q_{rev} اي ان المعادلة (4-2) تكتب بالشكل:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \qquad \text{..........(4-3)}$$

تعتمد اشارة ΔS على كمية الحرارة q_{rev}. فاذا كانت موجبة فتكون اشارة ΔS موجبة واذا كانت سالبة فان اشارة ΔS سالبة.

بما ان الانتروبي S هو دالة لحالة المنظومة فان التكامل لعملية دورية عكوسة يكون صفرا. أي ان:

$$\Delta S = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \qquad \text{..........(4-4)}$$

وللبرهنة على ذلك يمكن تصور غاز في اسطوانة فيها مكبس عديم الوزن والاحتكاك موضوعة داخل مستودع حرارة. فاذا تمدد الغاز بامتصاص كمية من الحرارة q_r في درجة حرارة ثابتة T فان تغير انتربي هذه المنظومة ΔS_s يكون:

$$\Delta S_s = \frac{q_r}{T}$$

أما المستودع (المحيط) فقد خسر كمية من الحرارة مساوية لـ q_r لذلك يكون تغير انتروبي المحيط او المستودع:

$$\Delta S_r = -\frac{q_r}{T}$$

وبذلك فان التغير الكلي للمنظومة والمستودع:

$$\Delta S' = \Delta S_s + \Delta S_r = \frac{q_r}{T} - \frac{q_r}{T} = 0$$

ولو اعيدت العملية بانضغاط الغاز برجوع المكبس الى مكانه الاول فان:

$$\Delta S_r = \frac{q_r}{T} \quad \text{و} \quad \Delta S_s = -\frac{q_r}{T}$$

حيث يخسر الغاز كمية الحرارة ويأخذها المستودع فتكون $\Delta S''$ في هذه الحالة ايضاً مساوية للصفر والعملية الكلية الدورية هي:

$$\Delta S = \Delta S' + \Delta S'' = 0$$

أما في العمليات غير العكوسة فتكون $\Delta S > 0$. وذلك عند تمدد الغاز بهذه الطريقة فانه يمتص كمية من الحرارة q اقل مما لو اجريت العملية بطريقة عكوسة أما تغير انتروبي الغاز فيتعين بامتصاص الحرارة بطريقة عكوسة أي ان $\Delta S_s = -(q_r/T)$ وليس بالحرارة الممتصة فعلا. بينما خسارة المستودع للحرارة q هي التي تقرر قيمة تغير انتروبي المستودع أي ان $\Delta S_r = - q/T$ بالرغم من اعتبار عملية خسارة كمية الحرارة هذه عملية عكوسة الا انه كما ذكرنا سابقا فان $q_r > q$ ذلك لان المسار الذي اتبع يكون عشوائيا، وعليه فان:

$$\Delta S = (\frac{q_r}{T} - \frac{q}{T}) > 0$$

ومن هنا نستطيع القول ان $\Delta S = 0$ لتغير عكوس وان $\Delta S > 0$ لتغير لاعكوس. وخلاصة القول فعند ادخال دالة الحالة الجديدة المسماة بالانتروبي وطالما ان الكون يمتص الحرارة من الشمس بصورة دائمة فان كمية الحرارة تكون بتزايد بالرغم من بقاء درجة الحرارة ثابتة تقريبا. وان انتروبي الكون يتجه نحو النهاية العظمى وهذه الظاهرة تقودنا الى القانون الثاني للدينمية الحرارية الذي نحن بصدد دراسته.

2-4 القانون الثاني للدينمية الحرارية

Second Law of Thermodynamic

عند كلامنا في الفصل السابق عن القانون الاول للدينمية الحرارية بينا ماهية العمليات التلقائية واللاتلقائية يتحول الطاقة من شكل الى اخر. فالمنظومة التي تتغير بطريقة تلقائية في اتجاه ما يكون بمقدورها انجاز شغل اذا ما سخرت ماكنة مناسبة للقيام بذلك. فانتقال الطاقة تلقائيا باتجاه واحد فقط يشكل حجر الزاوية للقانون الثاني للدينمية الحرارية. ان مبادىء التحكم في تحول الطاقة الحرارية الى شغل ميكانيكي قد درست بصورة واسعة من قبل كارنوت (S. Carnot) وذلك عام 1824 وبعد ذلك وضع ثومسون (W. Thomson) الملقب بلورد كلفن (L.Kelvin) صيغة للقانون الثاني وذلك في الفترة 1845-1855 ونص هذه الصيغة

هو: « من المستحيل تصميم ماكنة تعمل بطريقة دورية وتنقل حرارة من مستودع الحرارة وتحولها الى شغل دون نقل كمية من الحرارة من جسم ساخن الى جسم بارد بنفس الوقت ».

أما كلاوسيوس (Clausius) فقد وضع عام 1850 تعريفه للقانون الثاني وكما يلي:

« من المستحيل تصميم ماكنة تشتغل ذاتيا بطريقة لنقل الحرارة من جسم بارد الى جسم ساخن بدون تحويل كمية معينة من الشغل الى حرارة بنفس الوقت ».

أما بلانك (Planck) فقد عرف القانون الثاني كما يلي:

« من المستحيل بناءه ماكنة تشتغل في دورة كاملة لتنجز شغلا ميكانيكا دون تبريد مستودع الحرارة ».

يلاحظ هنا التركيز على العملية الدورية لغرض الرجوع الى الحالة الابتدائية من اجل تكرار العملية عدة مرات. كما يلاحظ التأكد على استحالة تصميم الماكنة الحرارية التي تشتغل ذاتيا بدون مساعدة خارجية كالتزود بالحرارة، او تحويل كمية من الشغل الى حرارة... الخ. وهذا يقود الى الترابط بين الانتروبي الذي تكلمنا عنه في الفقرة السابقة والتي تمكننا من وضع القانون الثاني بالصيغة الرياضية التالية:

$$dS \geq 0$$

والتي تعبر عن القانون الثاني والذي ينص على ان كل العمليات التي تحصل في الطبيعة ترافقها زيادة في الانتروبي وان اتجاه التغيير يؤدي دائماً الى زيادة الانتروبي. وهذا نص عام لكل اشكال التعبير عن القانون الثاني.

3-4 حساب الانتروبي للغاز المثالي

Calculation of The Entropy for Ideal Gas

يعتبر حساب تغيرات الانتروبي في الغاز المثالي من المسائل السهلة خاصة عندما يكون $(\frac{\partial u}{\partial v})_T = 0$ المثبت بتجربة جول، حيث تهمل قوى التجاذب

والتنافر بين جزيئات الغاز فتستبعد الحاجة الى الطاقة، بالرجوع الى القانون الاول للدينمية الحرارية بصيغته

$$dq = du + Pdv \qquad \text{..........(4-5)}$$

ولعملية عكوسة والافادة من معادلة الحالة العامة للغازات المثالية $Pv = RT$ (جزال المول واحد من الغاز المثالي) ومن تعريف السعة الحرارية في حجم ثابت $dU = C_v dT$ يمكن الحصول على المعادلة:

$$dq = C_v dT + nRT \frac{dv}{v} \qquad \text{..........(4-6)}$$

وبقسمة المعادلة (4-6) على T ينتج

$$\frac{dq}{T} = \frac{C_v dT}{T} + nR \frac{dv}{v} \qquad \text{..........(4-7)}$$

ومن هذه المعادلة والمعادلة (4-2) ينتج

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{C_v dT}{T} + nR \frac{dv}{T} \qquad \text{..........(4-8)}$$

وبتكامل المعادلة (4-8) ينتج:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} \qquad \text{..........(4-9)}$$

وفي حالة عدم اعتماد C_v على درجة الحرارة نحصل على المعادلة:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{..........(4-10)}$$

أما في حالة العملية ثابتة درجة الحرارة فتصبح ΔS كما يلي:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad \text{..........(4-11)}$$

حيث ان $(V_2/V_1) = (P_1/P_2)$ عندما تكون درجة الحرارة ثابتة. **وفي حالة ثبات** الحجم فان ΔS تصبح:

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{..........(4-13)}$$

يمكن كذلك اشتقاق علاقة ΔS بالضغط ودرجة الحرارة كما يلي:

$$H = u + PV$$

أو

$$dH = du + Pdv + vdp$$

و

$$du + Pdv = dH - vdp$$

حيث ان $d_q = du + Pdv$ (القانون الاول للدينمية الحرارية) عندئذ

$$d_q = dH - vdp$$

وبما ان

$$v = \frac{nRT}{P} \quad , \quad dH = nc_p\, dT$$

وعليه فان

$$d_q = nc_p\, dT - \frac{nRT}{P}\, dp$$

وبقسمة المعادلة على T

$$ds = \frac{d_q}{T} = \frac{nc_p dT}{T} - nR\,\frac{dp}{P}$$

وبتكامل طرفي المعادلة وباعتبار c_p مستقلة عن درجة الحرارة:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = n \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dT}{P}$$

$$\Delta S = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{..........(4-14)}$$

وعندما تكون درجة الحرارة ثابتة تصبح المعادلة (4-14) كما يلي:

$$\Delta S = -\,nR \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{..........(4-15)}$$

وعندما يكون الضغط ثابتا تصبح المعادلة (4-14) بالشكل التالي:

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{..........(4-16)}$$

مثال (1)

احسب الزيادة في النتروبس لمولين من الغاز المثالي عندما يتمدد الغاز من 15 لتر الى 30 لتر.

الحل

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = (2\ \text{mol})\ (8.314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) \ln \frac{30}{15}$$

$$= 11.5256\ \text{JK}^{-1}$$

تحدث بعض التغيرات في انتظام الجزيئات عند انجماد السائل او غليانه أو تسامي المواد الصلبة ولذلك يرافق هذه العمليات تغيرات في الانتروبي. فتحت ظروف الضغط الثابت، حيث كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة والمسماة بالحرارة الكامنة يجب ان تساوي ΔH أو انثالبي انتقال الطور ΔH_t فعند درجة الحرارة التي تنتقل بلوغها المادة من طور الى آخر يكون الطوران بحالة توازن. مثال ذلك درجة غليان السائل حين يكون في توازن مع بخاره أو درجة انجماده حين يكون في حالة توازن مع طور الانجماد. وعليه عند درجة حرارة الانتقال تمتص الحرارة بطريقة عكوسة ومن هنا يمكننا التعبير عن تغير الانتروبي بالشكل:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_t}{T}$$

حيث ان T تمثل درجة حرارة الانتقال. وهناك بعض القيم المستحصلة من التجارب العملية لتغير الانتروبي مع درجة حرارة الانتقال للتبخر والانصهار (جدول 4-1).

مثال (2)

يغلي الايثانول في درجة حرارة 351.5 مْط وان حرارة تبخره 43.5 كيلو جول / مول، احسب انتروبي التبخر لمول واحد منه في درجة غليانه المذكورة.

الحل

$$\Delta \bar{S} = \frac{\Delta \bar{H}}{T} = \frac{43500 \text{ J mol}^{-1}}{351.5 \text{ K}} = 124 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

جدول 4-1: انتروبيات ودرجة حرارة (بين قوسين) لانتقال الطور عند ضغط جوي واحد

$\Delta S/JK^{-1}mol^{-1}$

	Fusion (T_f/K)		Evaporation (T_b/K)	
He	6.3		19.7	(4.21)
Ar	14.2	(87.29)	71.7	(87.44)
H_2	8.4	(13.95)	44.4	(20.38)
N_2	11.4	(63.15)	73.16	(77.32)
O_2	8.16)	(39.39)	75.6	(90.18)
Cl_2	37.22	(172.15)	85.0	(239.09)
Br_2	39.8	(265.90)	85.4	(331.8)
H_2O	22.0	(273.15)	109.0	(373.15)
H_2S	12.7	(187.61)	87.8	(212.8)
NH_3	28.9	(195.39)	97.4	(239.72)
CH_3OH	18.1	(175.25)	104	(337.22)
CH_3COOH	40.4	(289.76)	61.9	(391.45)
C_6H_6	35.3	(278.68)	87.1	(353.25)

مثال (3)

ماهو انتروبي انصهار الايثانول اذا كانت درجة حرارة انصهاره تساوي 156 مْط وانثالبي انصهاره عند درجة الانصهار تساوي 4.6 كيلو جول/مول.

الحل

$$\Delta S_f = \frac{4600 \text{ J mol}^{-1}}{156 \text{ K}} = 29.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

يلاحظ هنا ان انتروبي التبخر هو اعلى بكثير من انتروبي الانصهار لان الزيادة في الانتروبي عند تبخر أية مادة تكون اعلى بكثير من الانتروبي عند انصهارها بسبب ازدياد العشوائية باتجاه الحالة الغازية. ومن هنا نستطيع ان نكتب ترتيب قيم ΔS لحالات المادة الثلاث كما يلي:

$$\Delta S_{vap} > \Delta S_{liq} > \Delta S_{solid}$$

اما تغير الانتروبي عندما تسخن المنظومة الى اية درجة مطلوبة اذا كانت في طور معين وكان الضغط ثابتا فان الحرارة الممتصة في كل خطوة متلاشية d_{qrev} تساوي dH وحيث ان $dH = c_p dT$ (تعريف السعة الحرارية تحت ضغط ثابت)، فعليه يمكن كتابة تغير الانتروبي المتلاشي بدلالة $c_p dT$ بدلا من $ds = (dH/T)$ كمايلي:

$$ds = \frac{c_p \, dT}{T} \qquad \text{..........(4-17)}$$

وهنالك حالتان ينبغي مراعتهما في حساب تغير الانتروبي وهما:

أولا: اذا كانت c_p لاتعتمد على درجة الحرارة ففي هذه الحالة تكامل المعادلة (4-17) كمايلي:

$$\int_1^2 ds = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p \, dT}{T} \qquad \text{..........(4-18)}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S = C_p (\ln T_2 - \ln T_1)$$

$$= Cp \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (4\text{-}19)$$

أو يمكن كتابتها

$$\Delta S = 2.303\ Cp \log \frac{T_2}{T_1} \qquad ....(4\text{-}20)$$

وهي نفس المعادلة (16-4) التي تم اشتقاقها في هذه الفقرة

ثانياً: اذا كانت C_p تعتمد على درجة الحرارة فيمكن استخدام المعادلة الوصفية التالية:

$$Cp = a + bT + cT^2$$

والتعويض عن C_p في المعادلة (18-4) والتبسيط تم اجراء التكامل على النحو التالي:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Cp}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a + bT + cT^2}{T} dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{a}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} bdT + \int_{T_1}^{T_2} cT\, dT$$

$$= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

مثال 4

اعطيت السعات الحرارية تحت ضغط ثابت لمواد التفاعل التالي:

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} = HCl_{(g)}$$

وكما يلي

$$H_{2(g)}\ Cp = 6.82\ cal\ mol^{-1}\ deg^{-1}$$

$$Cl_{2(g)}Cp = 7.71\ cal\ mol^{-1}\ deg^{-1}$$

$$HCl_{(g)}\ Cp = 6.81\ cal\ mol^{-1}\ deg^{-1}$$

احسب ΔS للتفاعل عندما ترتفع درجة الحرارة من 200مْ الى 500مْ

الحل

لحساب ΔC_p للتفاعلات والنواتج نلجأ للمعادلة التالية:

$$\Delta Cp = \sum C_{p,prod} - \sum C_{p,react}$$

ونعوض فيها قيم السعات الحرارية بضغط ثابت والمعطاة في المعادلة:

$$\Delta Cp = 6.81 - \frac{1}{2}(6.82) - \frac{1}{2}(7.71) = -0.46\ cal\ mol^{-1}\ deg^{-1}$$

وبتطبيق المعادلة التالية:

$$\Delta s = 2.303\ \Delta Cp \log \frac{T_2}{T_1}$$

بعد تحويل درجات الحرارة المئوية الى المقياس المطلق والتعويض:

$$\Delta s = 2.303\ (-0.46) \log \frac{773.15}{473.15}$$

$$\Delta s = -0.2259\ cal\ deg^{-1}\ mol^{-1}$$

مثال 5

جد تغير الانتروبي للتفاعل التالي ما بين درجة 298مْط ودرجة 1000مْط

$$\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} = NH_{3(g)}$$

مستفيدا من المعلومات التالية:

$N_{2(g)}$ $Cp = 6.76 + 0.606 \times 10^{-3} T + 1.3 \times 10^{-7} T^2$ cal mol^{-1} deg^{-1}

$H_{2(g)}$ $Cp = 6.62 + 0.81 \times 10^{-3} T$ cal mol^{-1} mol^{-1}

الحل

باستعمال العلاقة التالية

$$\Delta C_{p,total} = \sum C_{p,prd} - \sum C_{p,rec}$$

والتعويض في قيم Cp

$$\Delta C_{p,total} = [6.186 + 7.887 \times 10^{-3} T - 7.28 \times 10^{-7} T^2]$$
$$-[\frac{1}{2}(6.76 + 0.606 \times 10^{-3} T + 1.3 \times 10^{-7} T^2]$$
$$+ \frac{3}{2}(6.62 + 0.81 \times 10^{-3} T)$$

نحصل على

$$\Delta Cp = -7.12 + 6.364 \times 10^{-3} T - 7.93 \times 10^{-7} T^2$$

باستعمال المعادلة

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Cp\, dT}{T}$$

والتعويض عن Cp كدالة لدرجة الحرارة كما وردت اعلاه والتبسيط

$$\Delta s = \int_{298}^{1000} -\frac{7.12}{T} dT + \int_{298}^{1000} 6.36 \times 10^{-3} dT - \int_{298}^{1000} 7.93 \times 10^{-7} T\, dT$$

ثم اجراء التكامل

$$\Delta s = (-7.12)(2.303 \log \frac{1000}{298} + 6.364 \times 10^{-3}(1000 - 298)$$

$$- \frac{7.93 \times 10^{-3}}{2} [(1000)^2 - (298)^2] = -361.9 \text{ cal deg}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

4-4 تغيرات الانتروبي للعمليات اللارجوعية

Entropy changes for irreversible processes

تمثل هذه الفقرة توضيح عملي لتغيرات الانتروبي في عملية لارجوعية من سلسلة من خطوات رجوعية اذ ان من المعلوم لدينا ان S لاتعتمد على المسار الذي تسلكه عملية التغير ولذلك يجب ان نفتش عن طريق اخر يبدأ من نفس الحالة الابتدائية وينتهي عند الحالة النهائية المقصودة.

لنأخذ مثلا تبريد سائل الى درجة حرارة اوطأ من درجة انجماده الطبيعية وليكن لدينا مول واحد من الماء مبرد بصورة فائقة في ثلاجة، وبعد يوم تحول هذه الكمية من الماء الى جليد في نفس درجة حرارة التبريد الفائق التي وصلت اليها والمطلوب حساب انتروبي مثل هذا التغير يفترض ان تكون هذه العملية لارجوعية اذ ان من المستحيل ان نذيب الجليد الذي هو في درجة -10مْ لتحوله الى سائل في -10مْ. ولحساب التغير في S لمثل هذه العملية نجزئها الى عدة خطوات رجوعية وهي كما يلي:

1 ــ تسخين الماء السائل -10مْ الى 0مْ.
2 ــ تجمد الماء السائل الذي في درجة 0مْ الى جليد في درجة الصفر المئوي.
3 ــ تحول الجليد في درجة الصفر المئوي الى جليد في درجة -10مْ ويمكن تلخيص العمليه بالشكل التالي:

$$H_2O_{(l)}\ -10^{o}C \xrightarrow{\text{لا رجوعية}} H_2O_{(S)}\ (-10^{o}C)$$

رجوعية $\downarrow \Delta S_1$ ، رجوعية $\uparrow \Delta S_3$

$$H_2O_{(l)}\ (0^{o}C) \xrightarrow[\Delta S_2]{\text{رجوعية}} H_2O_{(S)}\ (0^{o}C)$$

يمكن استعمال المعادلات التالية بالنسبة لكل خطوة رجوعية

$$\Delta \bar{S}_1 = \int_{263}^{273} \bar{C}_{liq} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta \bar{S}_2 = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$\Delta \bar{S}_3 = \int_{273}^{263} \bar{C}_{ice} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\bar{C}_{p(water)} = 75.3\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

$$C_{p(ice)} = 36.9\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

$$\Delta H_f(273) = 5950\ J\ mol^{-1}$$

$$\Delta S_{total} = \int_{263}^{273} C_{p(l)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{273}^{263} C_{p(ice)} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{total} = 75.3 \ln \frac{273}{263} + \frac{5950}{273} + 36.9 \ln \frac{263}{273}$$

تمثل هذه القيمة الانخفاض في انتروبي الماء المبرد الى جليد في درجة °263 مط مما يدل على زيادة الانتظام لجزيئات الماء في هذه العملية. ولايجاد انتروبي المحيط نستطيع ان نفترض ان درجة حرارة المحيط تبقى ثابتة لاتتغير (°263 مط) ونحسب انتالبي الانجماد (ΔH_{fus}) في درجة الحرارة °263 مط من معادلة كيرجهوف (Kirchhoff's equation) حيث الضغط لايزال ثابتا:

$$\frac{d\,\Delta H_f}{dT} = \Delta C_p = C_{p(l)} - C_{p(ice)} = 38\ JK^{-1}mol^{-1}$$

$$\Delta H_f(273\ K) - \Delta H_f(263\ K) = 38.4\ (273 - 263)$$

$$= 384\ J\ mol^{-1}$$

وبطرحها من انتاليبي الانجماد وفي الصفر المئوي كمايلي:

$$\Delta H_f(263) = 5950 - 384 = 5566\ J\ mol^{-1}$$

ومنها يمكن حساب ΔS كمايلي:

$$\Delta S_f = \frac{5566}{263} = 21.2\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

وعليه يكون المجموع الجبري لتغيرات انتروبي المنظومة والمحيط:

$$21.2 - 20.4 = 0.8\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

ومن الجدير بالذكر ان المنظومة والمحيط يشكلان مايطلق عليه بالكون، وعليه يلاحظ هنا ان انتروبي الكون (Universe) قد ازداد خلال الانجماد اللارجوعي للماء المبرد بصورة فائقة وهذا برهان على تعريف من تعاريف القانون الثاني للدينمية الحرارية الذي ينص على ان انتروبي الكون يزداد باستمرار نتيجة للعمليات اللاعكوسة.

5-4 انتروبي مزج الغازات المثالية
Entropy of Mixing of Ideal Gas

اذا وضعنا غازين مثاليين كالاوكسجين والنتروجين في دورقين منفصلين A و B عند ضغط P ودرجة حرارة T ثم فتحنا الصنبور بينهما اخذ الغاز يمتزجان حتى اصبح الطور الغازي متجانسا. وبما ان الغازين مثاليان فلا تجاذب بينهما ولايحصل اى تغير في الطاقة الداخلية او الانثالبي عند المزج اذ ان التلقائية هي زيادة الانتروبي نتيجة امتزاجهما وهي ذات القوة التي تنتج عند تمدد غاز مثالي. ولنفرض ان عدد مولات الغاز A هي n_A وعدد مولات الغاز B هي n_B وبقى كل من الضغط ودرجة الحرارة ثابتين فعليه يكون تغير الانتروبي S لكل منهما هو نفس تغير الانتروبي الحاصل من تمدد الغاز في درجة حرارة ثابتة من ضغطه قبل المزج الى ضغطه الجزئي بعد المزج الذي يساوي الضغط الكلي افتراضا خاصا اى ان $P = P'_B = P'_A$ وعليه يمكن التعبير عن التغير في انتروبي كل منهما كمايلي:

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{P}{P_A}$$

$$\Delta S_B = - n_B R \ln \frac{P}{P_B}$$

وفي حالة المزيج يكون ΔS_{mix} (انتروبي المزج)

$$\Delta S_{mix} = n_A R \ln \frac{P}{P_A} + n_B R \ln \frac{P}{P_B} \qquad \text{..........(4-21)}$$

وبالافادة من قانون دالتون للضغوط الجزئية التي تحدد العلاقة بين الضغط الكلي والضغوط الجزئية:

$$P_B = X_B P \qquad , \qquad P_A = X_A P$$

حيث ان X_A و X_B الكسران الموليان للغازين A و B على التوالي وبتعويض هاتين العلاقتين في المعادلة (4-21) على:

$$\Delta S_{mix} = n_A R \ln \frac{1}{X_A} + n_B R \ln \frac{1}{X_B}$$

أو

$$\Delta S_{mix} = - n_A R \ln X_A - n_B R \ln X_B \qquad ....(4\text{-}22)$$

فاذا فرضنا ان $n_B = 1$ ، n_A فان تغير الإنتروبي يكون لكمية مولارية وتصبح المعادلة (22-4) بالشكل التالي :

$$\Delta S_{mix} = - R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \qquad ....(4\text{-}23)$$

ويكون انتروبي المزج موجبا لان $X_A < 1$, $X_B < 1$ وهذا دليل على تلقائية انتشار الغازين المثاليين فيما بينهما، يمكن استعمال المعادلة (23-4) لتطبق على مزج ما مجموعة مول واحد من مكونات عددها i لتكوين مزيج مثالي

$$\Delta S_{mix} = - R \sum_i X_i \ln X_i \qquad ....(4\text{-}24)$$

ويمكن استعمال الحجوم بدلا من الضغوط للوصول الى نفس النتيجة المذكورة.

6-4. معايير التوازن الكيميائي

Criteria of Chemical equilibrium

لقد حاول بيرثيلوت Berthelot عام 1879 الوصول الى معيار دينمي حراري حيث وضع استنتاجه عن التفاعلات الباعثة للحرارة بانها تفاعلات تلقائية. الا ان هذا الاستنتاج اصبح خاطئا لان كثير من التفاعلات التلقائية تمتص الحرارة. على كل حال ان القانون الثاني يعرف العمليات التلقائية بالعمليات التي يؤدي حدوثها الى زيادة الانتروبي وهذا معيار مهم لمعرفة ماهية العمليات اذا كانت تلقائية او لا. وهناك تقييدات يمكن ان تفرض على المنظومة منها مثلا طاقتها الداخلية عندما تكون معزولة يجب ان تكون $dU = o$ وبما ان $dU = dq - Pdv$ و $dq = o$

للمنظومة المعزولة ايضاً يجب ان يكون $dv = o$. نجد في هذه الحالة ان التقييدات الضرورية هنا على المنظومة المعزولة ان تبقي الطاقة الداخلية U والحجم v غير مقيدين، وحالما نرفع هذه التقيدات تحصل العمليات التلقائية كالتفاعلات مثلا في منظومة معزولة وتكون عندئذ $\Delta S > 0$. وقد سبقت الاشارة الى ان العمليات التلقائية هي عمليات لارجوعية (المنظومة والمستودع)، فعليه يجب ان يكون Tds اكبر من dq لذلك:

$$dq - Tds < 0 \qquad \text{..........(4-25)}$$

يمكن الافادة من هذه اللامتساوية في ملاحظة تقييدات ثبات الانتروبي والحجم فعند التعويض عن dq بما يساويها في القانون الاول للدينمية الحرارية، حيث الشغل من نوع ضغط حجم:

$$dq = du + P\,dv \qquad \text{..........(4-26)}$$

نحصل على اللامتساوية:

$$(du + Pdv - Tds) < 0 \qquad \text{..........(4-27)}$$

وحسب التقييدات المشار اليها توا يحذف الحدان Tds و Pdv فتؤول اللامتساوية (4-27) الى:

$$(du)_{v,s} < 0 \qquad \text{..........(4-28)}$$

وهذا يعني انخفاض الطاقة الداخلة بأتجاه النهاية الصغرى ويدلل هذا على ان الحالة المستقرة هي التي تمتلك اوطأ طاقة ويمكن من اللامتساوية (4-27) الرجوع الى العمليات اللارجوعية كما بدأنا عند تثبيت كل من الحجم والطاقة الداخلية الى ان

$$ds > 0 \qquad \text{..........(4-29)}$$

اما المنظومة المغلقة، حيث تبقى المادة محصورة داخل جدرانها الصلدة، حيث تسمح

للطاقة الداخلية بالانتقال الى المحيط ذي درجة الحرارة الثابتة والتي ستحدث تغيراً في انتروبي الكون « المنظومة + المحيط » في عمليات لارجوعية وهذه الحالة تفرق تقييدات وثبات كل من الحجم ودرجة الحرارة فيكون فيها الشغل صفراً اي ان **Pdv = 0** وتقلص اللامتساوية **(27-4)** الى

..........(4-30) $(du - T\,d_S)_v < 0$

وهنا تجدر الاشارة الى لمحة جديدة وهي ان هيلمهولتز قد قدم دالة دينمية حرارية تعتمد على حالة المنظومة الابتدائية والنهائية عندما يكون كل من درجة الحرارة والحجم ثابتين وتعرف بطاقة هلمهولتز الحرة **(Helmholtz free energy)** ويرمز لها بالحرف **A** وتعرف بالصيغة الرياضية التالية **A = (U-TS)** وبما انه من الممكن كتابة اللامتساوية **(30-4)** بالشكل $d(U - T_S)_{T,v} < 0$ فعليه يمكن التعبير عن هذه اللامتساوية بادخال طاقة هيلمهولتز الحرة **A** وتصبح اللامتساوية **(30-4)** كما يلي:

..........(4-31) $(dA)_{T,v} < 0$

وهذا يعني ان طاقة هيلمهولتز الحرة تنخفض في العمليات اللارجوعية التي تتم تحت درجة وحجم ثابتين. اما في حالة انتقال الحرارة $(dq)_p$ من المنظومة الى محيطها، حيث يكون كل من الضغط ودرجة الحرارة ثابتين فيمكن مساواة $(dq)_p$ بالمقدار **dH** وعليه يمكن كتابة اللامتساوية **(27-4)** بالشكل:

..........(4-32) $d(U + Pv - T_S)_{T,P} < 0$

طالما ان **H = U + PV** وهنا يمكن ادخال دالة ديناميكية حرارية تعتمد على حالة المنظومة الابتدائية والنهائية وتحدث تغيراتها تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين وتعرف بطاقة كبس الحرة **Gibbs free energy** ويرمز لها بـ **G** وتعرف بالصيغة **G = H-TS** أو **G = U + Pv-TS** من هنا يمكن التعبير عن اللامتساوية **(32-4)** بالشكل:

..........(4-33) $(dG)_{T,P} < 0$

وتعنى هذه اللامتساوية ان طاقة كبس الحرة للمنظومة تنخفض عند ثبات كل من درجة الحرارة والضغط. اما اذا تمت العمليات بشكل رجوعي، حيث $\Delta S = 0$ فان جميع اللامتساويات تستبدل علاماتها بعلامة المساواة لتعبر عن حالة التوازن الدينمي الحراري. ويعبر عن معيار التوازن الدينمي الحراري بالعلامة $(>)$ التي تعني اكبر أو العلامة $(<)$ التي تعني اصغر وكلاهما يعبر عن العمليات اللارجوعية وعلامة المساواة (=) التي تعبر عن العمليات الرجوعية.

ان معايير التوازن للعمليات الرجوعية واللارجوعية مدرجة كمايلي:

$$(dS)_{u,v} \geq 0$$

$$(dU)_{v,s} \leq 0$$

$$(dA)_{T,v} \leq 0$$

$$(dG)_{T,P} \leq 0$$

7-4 طاقة كبس الحرة كمعيار للتوازن في درجة حرارة وضغط ثابتين

Gibbs free energy at constant temperature and pressure is a criteria for equilibrium

سنناقش هنا اهمية الطاقة الحرة لكبس باعتبارها معيارا لتلقائية التفاعلات الكيميائية، ويمكن كتابة التعبير الرياضي لدالة كبس بالشكل التالي:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{..........(4-34)}$$

يمكن ان يحدث التغير الفيزيائي او التفاعل الكيميائي تلقائياً فقط عندما تكون طاقة كبس الحرة اقل قيمة في النهاية من قيمتها في البداية، وهذا يعني انه في التغيرات التلقائية فان الطاقة المستخدمة في التفاعل تتناقص لامكانية حصول الشغل دائما من تناقص هذه الطاقة كمبدأ وعليه تكون العمليات ممكنة الحدوث عند ثبات

كل من درجة الحرارة والضغط اذا كانت ΔG سالبة وغير ممكنة اذا كانت موجبة وتدعى العمليات الممكنة الحدوث تلقائيا بالعمليات الطبيعية وتكون $(\Delta G)_{T,P} < 0$ ، والعمليات غير ممكنة الحدوث تلقائياً غير الطبيعية وتكون $(\Delta G)_{T,P} > 0$. وأما في العمليات العكوسة او في حالة التوازن الكيمياوي فتكون $(\Delta G)_{T,P} = 0$. يمثل المعيار الاخير تعميما لمبدأ الشغل الافتراضي ليشمل كل اشكال الطاقة. وينص الشغل الافتراضي Virtual work لمنظومة ميكانيكية كي تكون في حالة توازن ان الشغل المنجز في أية ازاحة طفيفة يجب ان يكون صفرا. وتعتمد قيمة ΔG على قيم كل من ΔH و $T\Delta S$ واشارتيهما فتكون ΔG سالبة او العملية تلقائية او طبيعية في الاحوال التالية:

1 ــ عندما تكون ΔH سالبة و ΔS موجبة بغض النظر عن القيمة.

2 ــ عندما تكون ΔH موجبة و ΔS موجبة يجب ان تكون $\Delta H > T\Delta S$ قيمة.

3 ــ عندما تكون كل من ΔH و ΔS سالبتين بحيث ان $\Delta h < T\,\Delta S$ قيمة.

وتكون اشارة $\Delta\,G$ موجبة او العملية غير تلقائية او عير طبيعية في الظروف التالية.

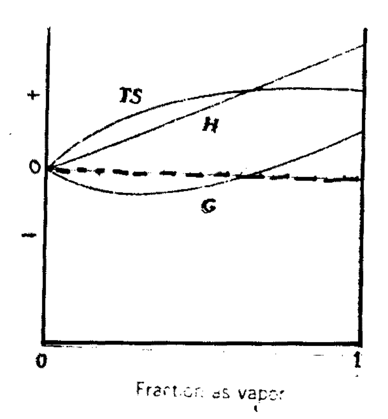
1 ــ عندما تكون اشارة كل من ΔH و ΔS موجبتين بحيث ان $\Delta H > T\Delta S$ قيما.

2 ــ عندما تكون اشارة كل من ΔH و ΔS سالبتين بحيث ان $\Delta\,H < T\Delta\,S$ قيمة.

3 ــ عندما تكون اشارة ΔH سالبة و ΔS موجبة الا ان $\Delta H < T\Delta S$ قيمة.

يلاحظ من هذه الظروف بأن الشرط المشترك هو ان لدرجة الحرارة دور كبير في تحديد قيمة واشارة ΔG فمن الممكن تحويل بعض التفاعلات غير التلقائية الى اخرى تلقائية وذلك بزيادة درجة الحرارة، وبهذا فاننا نزيد من مساهمة المعامل $T\Delta S$ ' فاذا كانت اشارة ΔH موجبة فان التفاعل سيصبح تلقائيا عند زيادة درجة

الحرارة، بحيث تصبح قيمة المعامل $T\Delta S$ اكبر من ΔH . ويمكن حساب درجة الحرارة التي ستجعل تفاعلا ما تلقائياً اذا ما علمنا مسبقا قيمة ΔS وقيمة ΔH لهذا التفاعل. لو اخذنا منظومة مكونة من مادة صلبة موضوعة في حيز مغلق فان ميل المنظومة للحصول على اوطأ انثالبي يقود الى تكثيف طور البخار الى سائل في حين ان ميل المنظومة للوصول الى اعلى انتروبي يؤدى الى تبخر المادة ويمكن توضيح هذه العلاقة بالرسم التالي:



شكل (4-1): علاقة الدوال الدينمية الحرارية لمنظومة بلورة ـ بخار بثبوت درجة الحرارة والضغط.

8-4 المعادلات الاساس للمنظومات المغلقة

Fundamental equations for closed systems

يطلق على المنظومة بأنها مغلقة عندما تكون تكويناتها ثابتة لاتتغير. فعندما تحصل فيها عمليات عكوسة وبغياب اى نوع من الشغل عدا الشغل نوع ضغط ـ حجم فانه يمكن استبدال dq بالمقدار Tds و dw بالمقدار $-PdV$ فتتكون لدينا المعادلة:

$$dU = TdS - PdV \qquad \text{..........(4-35)}$$

حيث ادخل الانتروبي في الصيغة الرياضية للقانون الاول للدينمية الحرارية. تطلق المعادلة (35-4) على التغيرات الرجوعية، ومن المعلوم لدينا ان dU تفاضل مضبوط لايعتمد على المسار لذلك يكون dU الرجوعي مساو الى dU اللارجوعي اي ان $dU_{rev} = dU_{irrev}$ وعليه يمكن تطبيق المعادلة (35-4) على العمليات الرجوعية واللارجوعية. ويطلق على هذه المعادلة بالمعادلة الاساس وهنالك معادلات اساس اخرى تعبر عن علاقات كل من dH و dA و dG بالانتروبي وهي كما يلي:

$$dH = TdS + vdP \qquad \text{..........(4-36)}$$

$$dA = - sdT - Pdv \qquad \text{..........(4-37)}$$

$$dG = - sdT + vdP \qquad \text{..........(4-38)}$$

ونترك للطلبة محاولة اشتقاقها من المعادلة (35-4) وتعاريف كل من H و A و G.

يلاحظ من المعادلات (35-38) تغير dU مع كل من dS و dV وتغير dH مع dS و dP وتغير dG مع dT و dP وعليه يمكننا ان نكتب كل منها بصيغة دوال كالاتي:

$U_{(s,v)}$ و $H_{(s,P)}$ و $A_{(T,v)}$ و $G_{(T,P)}$ ويمكن الان ان نكتبها بالشكل الرياضي التالي:

$$d_U = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v d_S + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv \qquad \text{..........(4-39)}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_P d_S + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_s dP \qquad \text{..........(4-40)}$$

$$\partial A = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T dv \qquad \text{..........(4-40)}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \qquad \text{..........(4-42)}$$

وتفيد هذه المعادلات في التعبير عن كل من درجة الحرارة المطلقة والضغط والحجم بدلالات مقادير دينمية حرارية وكذلك الانتروبي. فبالمقارنة ما بين المعادلات (38-35) والمعادلات (42-39) نحصل على المشتقات التالية:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \qquad \text{..........(4-43)}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \qquad \text{..........(4-44)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p = T \qquad \text{..........(4-45)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V \qquad \text{..........(4-46)}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -S \qquad \text{..........(4-47)}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = -P \qquad \text{..........(4-48)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \text{..........(4-49)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \text{..........(4-50)}$$

يمكن استخدام المعادلات (50-43) للوصول الى علاقات متبادلة فبمساواة المعادلات (47, 46, 44, 43) بالمعادلات (45 و 48 و 49 و 50) نحصل على المتساويات التالية:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p \qquad \text{..........(4-51)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T \qquad \text{..........(4-52)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad \text{..........(4-53)}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad \text{..........(4-54)}$$

يمكن توضيح الافادة من العلاقات (43-50) بدراسة اعتماد طاقة كبس الحرة على كل من درجة الحرارة والضغط وذلك بالتركيز على المعادلتين (4-49) و (4-50) كما في الفقرتين التاليتين.

9-4 تأثير درجة الحرارة على طاقة كبس الحرة بثبات الضغط

Influence of temperature on Gibbs free energy at constant pressure

تعني المعادلتين (4-49) و (4-50) ان قيمة s تكون دائماً موجبة وان G ينبغي ان تتناقص قيمتها كلما ازدادت درجة الحرارة عندما يكون الضغط ثابتا. ويكون التناقص كثيرا عندما يكون انتروبي الحالة كبيرا وكدليل على ذلك ان ΔG تساوي صفرا عند درجة غليان السائل لان تناقص G في البخار اكثر بكثير من تناقصها في الحالة السائلة في نفس درجة الغليان واذا زادت درجة الحرارة عند درجة الغليان تأخذ ΔG القيمة السالبة لان العملية ستكون تلقائية. ويمكن مساواة معامل درجة الحرارة لطاقة كبس الحرة ذلك باعتبار $G = H - TS$ ومن المعادلة (4-49).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = - S = \frac{G - H}{T} \qquad \text{..........(4-55)}$$

وهذه المعادلة صورة من معادلة كبس ـــ هيلمهولتز ويمكن ان تكتب بطريقة اخرى وكمايلي.

باجراء التفاضل على (G/T) بالنسبة الى درجة الحرارة بثبوت **الضغط**:

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right]_p = - \frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad \text{..........(4-56)}$$

وبالتعويض عن $(\partial G/\partial T)_p$ بالحد $(G\text{-}H/T)$ من المعادلة (4-55) نحصل على

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right]_p = - \frac{H}{T^2} \qquad \text{..........(4-57)}$$

وبما ان $[\partial(1/T)/\partial T] = -(1/T^2)$ وبقسمة المعادلة (4-57) عليه نحصل على المعادلة:

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (\frac{1}{T})}\right]_p = \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right]_p \left[\frac{\partial T}{\partial (\frac{1}{T})}\right] = H \qquad \text{..........(4-58)}$$

ويمكن كتابة هذه المعادلة بدلالة ΔG , ΔH وذلك بكتابة المعادلة (4-55) بالشكل:

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right]_p = - \Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \qquad \text{..........(4-59)}$$

وباجراء التفاضل على $(\Delta G / T)$ بالنسبة الى درجة الحرارة للحصول على:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(\frac{1}{T})}\right]_p = \Delta H \qquad \text{..........(4-60)}$$

مثال

اذا كان انثالبي تفاعل اجرى عند درجة الحرارة 298° مط تساوي ـــ 2000 كيلـو جول / مول وفي نفس درجـة الحرارة كانت ΔG^o_{298} = - 3200 كيلو جول / مول. جد قيمة ΔG^o عند درجة حرارة 313° مط. وبين فيما اذا يصبح التفاعل تلقائيا في هذه الدرجة.

الحل

بما ان درجتي الحرارة متقاربا فيمكن كتابة المعادلة (4-60) بالصورة التقريبية:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta G(T_2)/T_2 - \Delta G(T_1)/T_1}{T_2 - T_1} = -\frac{\Delta H(T_1)}{T_1^2}$$

ومنها

$$\Delta G(T_2) = \frac{T_2}{T_1}\Delta G(T_1) - \frac{T_2(T_2 - T_1)\,\Delta H(T_1)}{T_1^2}$$

$$\Delta G(313) = \frac{313}{298}(-3200) - \frac{313\,(313 - 298)(-3000)}{298^2}$$

$$\Delta G(313) = 1.05\,(-3200\ KJ\ mol^{-1}) - 0.053\,(-3000\ KJ\ mol^{-1})$$

$$\Delta G(313) = -3360 + 158.6 = -3201.4\ KJ\ mol^{-1}$$

ومن هنا يتبين بأن التفاعل تلقائي، حيث تكون ΔG اكثر سالبية.

10-4 تأثير الضغط على طاقة كبس الحرة
Influence of pressure on Gibbs free energy

تبين المعادلة (4-50) انه بزيادة الضغط تزداد طاقة كبس الحرة، حيث يكون الحجم موجبا دائماً. وان هذه العلاقة تعتمد على حالة مادة المنظومة اذا كانت صلبة أم سائلة أم غازية. ففي الحالتين الصلبة والسائلة يكون تأثير الضغط مهملا. فباجراء التكامل على المعادلة (4-50) من الضغط الابتدائي P_i الى الضغط النهائي P_f فان الصيغة النهائية للمعادلة وبصبغة G تكون:

$$G(P_f) = G(P_i) + \int_{P_i}^{P_f} v(P)\, dP \qquad \text{.........(4-61)}$$

وحيث ان الحجم لايعتمد على الضغط او اعتماده ضعيف جداً في الحالتين الصلبة والسائلة فان V تكون خارج التكامل وتصبح المعادلة (4-61):

$$G(P_f) = G(P_i) + (P_f - P_i)\, \Delta v \qquad \text{.........(4-62)}$$

ويهمل الحد الثاني $(P_f - P_i)\, \Delta v$ من المعادلة الاخيرة وتصبح عندئذ:

$$G(P_f) = G(P_i)$$

وهذا يعني ان ΔG تكون مستقلة عن الضغط في الحالتين الصلبة والسائلة. وعلى كل حال اذا كانت الضغوط عالية جداً فان تأثيرها على طاقة كبس الحرة لايمكن تجاهله.

مثال

اذا كانت ΔG لانتقال ملح من هيكل بلورى معين الى اخر 900 J- في درجة حرارة 25°م وحدث تغير في الحجم مقداره 3.0 سم³ فما مقدار الضغط

الذي يجعل من الملح في هيكله البلورى الاول، الشكل المستقر في نفس درجة الحرارة.

الحل

$$G_2 - G_1 = \Delta_V(P_2 - P_1)$$

$$-900 - 0 = 3.0 \times 10^{-6}\ m^3\ (1.0133 \times 10^5\ Nm^{-2} - P_1)$$

$$\therefore\ P_1 = 3.001 \times 10^8\ Nm^{-2}$$

مثال

يتمدد مول واحد من غاز مثالي في 25°م رجوعيا وفي درجة حرارة ثابتة من 20 جو الى ١ جو تجاه ضغط يخفض تدريجياً:

(أ) احسب الكميات الدينمية الحرارية ΔU و ΔH و ΔG و ΔA و ΔS.

(ب) اذا تمدد مول واحد من الغاز الى وعاء مفرغ من الهواء في نفس الظروف احسب نفس الكميات المذكورة في الفرع (أ).

الحل

(أ) باستعمال معادلة الحالة العامة للغازات المثالية فان الحجم يزداد من 1.222 لتر الى 24.436. ولعملية ايزوثروبية رجوعية فان الشغل الاعظم يساوي:

$$W_{max} = - n\ RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$= -(1.987)\ (298.15)\ (2.303) \log \frac{24.436}{1.222}$$

$$= -1775\ cal\ mol^{-1}$$

وحيث ان التغير في طاقة هيلمهولتز الحرة يساوي الشغل الاقصى **فعليه** تكون قيمة ΔA نفس القيمة اعلاه أي ان

$$\Delta A = W_{max} = -1775 \text{ cal mol}^{-1}$$

ولما كانت الطاقة الداخلية للغاز المثالي لاتتأثر بتغير الحجم فان

$$\Delta u = 0$$

وكذلك تغير الانثالبي

$$\Delta H = \Delta u + \Delta(Pv) = 0 + 0 = 0$$

ان $(PV) = O$ لان حاصل ضرب PV يبقى ثابتا لغاز مثالي في درجة حرارة ثابتة، اما التغير في طاقة كبس الحرة G فيكون :

$$\Delta G = n\,RT \ln \frac{P_2}{p_1}$$

وبتعويض القِيم المعلومة :

$$\Delta G = (1.987)\ (298.15)(2.303) \log \frac{1}{20}$$

تصبح قيمة G

$$\Delta G = -1775 \text{ cal mol}^{-1}$$

التي هي نفس قيمة الشغل الاقصى الرجوعي. اما كمية الحرارة فتحسب كمايلي :

$$q = \Delta u - W = -(-1775) = .1775 \text{ cal mol}^{-1}$$

اما قيمة ΔS فتحسب وفق الصيغة التالية :

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{1775.06}{298.15} = 5.954 \text{ cal mol}^{-1}$$

(ب) ان هذه لعملية في درجة حرارة ثابتة وليست رجوعية وهذا يعنى ان الشغل يساوي صفرا لان المنظومة مغلقة. اما التغير في الطاقة الداخلية فانه يساوي صفرا، لذلك فان q هي الاخرى تساوي صفرا أي ان:

$$q = \Delta \bar{u} - W = 0 + 0 = 0$$

أما قيم $\Delta \bar{H}$ ، $\Delta \bar{G}$ ، $\Delta \bar{A}$ ، $\Delta \bar{S}$ فهي نفسها كما في المثال (أ) لان الحالة الاولية والحالة النهائية هي نفسها في الفرعين.

11-4 اعتماد الانتروبي على متغيرات المجموعة وعلاقات ماكسويل

Maxwell Relationship

الانتروبي هو دالة حالة المنظومة، لذلك فان قيمته ستعتمد على حد كبير على المتغيرات الثلاثة وهي درجة الحرارة والحجم والضغط. بصورة عامة نختار درجة الحرارة لتكون المتغير المستقل وسنتناول هنا بعض العلاقات التى ستوضح هذه الحقيقة. كما بينا سابقا اذا كانت الدالة U تعتمد على المتغيرين x و y فان من الممكن كتابة هذه الدالة بالشكل التالي:

$$U = f(x, y)$$

ولتفاضل مضبوط dU يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$d_U = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy \qquad \text{..........(4-64)}$$

وباستخدام العلاقة التالية:

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y\right] = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x\right]_y \qquad \text{..........(4-65)}$$

يمكن الوصول الى مايسمى بعلاقات ماكسويل ولو طبقنا المعادلات (4-64) و (4-65) على المعادلات الاساس (35-38) واستخدمنا العلاقة (4-64) لتوصلنا الى المعادلات (39-42) ولو طبقنا العلاقة (4-65) على المعادلات (39-42) لتوصلنا الى معادلات ماكسويل. وسنتناول هنا اشتقاق بعض علاقات ماكسويل باستخدام المعادلة (4-35).

$$d_U = TdS - P\,dV \qquad ....(4\text{-}35)$$

وبتطبيق العلاقة (4-64) على هذه المعادلة نحصل على العلاقات:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_T = T \qquad ....(4\text{-}43)$$

و

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_P = -P \qquad ....(4\text{-}44)$$

وبتطبيق المعادلة (4-65) على المعادلتين (4-43) و (4-44) نحصل على:

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_T\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_P\right]_T \qquad ....(4\text{-}66)$$

وبتعويض المعادلتين (4-43) و (4-44) في المعادلة (4-65) واجراء التفاضل نحصل على:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \qquad ....(4\text{-}67)$$

وهذه العلاقة الاولى لماكسويل، وباستخدام المعادلة (4-36)

$$dH = Tds + vdp$$

وبتطبيق العلاقة (4-64) على هذه المعادلة وبالمقارنة ينتج:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_T = T \qquad ....(4\text{-}45)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_v = V \qquad ....(4\text{-}46)$$

وباستخدام العلاقة (4-65) نحصل على:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_T\right]_v = \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_v\right]_T \qquad (4\text{-}68)$$

وبتعويض معادلتين (4-45) و (4-46) في معادلة (4-68) نحصل على العلاقة الثانية لماكسويل:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (4\text{-}69)$$

وباستخدام المعادلة الاساس (4-37)

..........(4-37)

والمعادلة (4-64) على الدالة (A) نحصل على المعادلتين (4-47) أو (4-48)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = - S \qquad ....(4\text{-}47)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = - P \qquad ....(4\text{-}48)$$

وباستخدام العلاقة (4-65) على الدالة (A) نحصل على

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_s\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_p\right]_s \qquad ....(4\text{-}70)$$

وبتعويض المعادلتين 4-47 و 4-48 في 4-70 واجراء التفاضل نحصل على علاقة ماكسويل:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p \qquad ....(4\text{-}71)$$

واخيراً وباستخدام المعادلة (4-38):

$$dG = -S\,dT + V\,dP \qquad (4\text{-}38)$$

وباستخدام المعادلة (4-64) على الدالة G وبالمقارنة نحصل على معادلتي (4-49) و (4-50)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_s = -S \qquad \ldots\ldots\ldots(4\text{-}49)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_v = V \qquad \ldots\ldots\ldots(4\text{-}50)$$

وباستخدام المعادلة (4-65) على الدالة G نحصل على

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_s\right]_v = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_v\right]_s \qquad \ldots\ldots\ldots(4\text{-}72)$$

وبتعويض المعادلتين (4-49) و (4-50) في (4-72) نحصل على علاقة اخرى لماكسويل :

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s \qquad \ldots\ldots\ldots(4\text{-}73)$$

12-4 المعادلة الدينمية الحرارية للحالة

Thermodynamic equation of state

سنحاول الان استعمال احدى علاقات ماكسويل وهي المعادلة (4-71) للوصول الى معادلة الحالة.

يمكن كتابة المعادلة الاساس (4-36) بالشكل التالي

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -P \qquad \ldots\ldots\ldots(4\text{-}74)$$

وبادخال المعادلة 4-71 في المعادلة (4-74) نحصل على

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \qquad \text{..........(4-75)}$$

تدعى معادلة (4-75) المعادلة الدينمية الحرارية للحالة. وهذه المعادلة يمكن تطبيقها لأي منظومة مغلقة للوصول الى خواصها الدينمية الحرارية. لذلك ولغاز مثالي فان

$$P = \frac{nRT}{v}$$

وفي ظروف الحجم الثابت يمكن اجراء التفاضل لمعادلة الحالة العامة للغاز المثالي كمايلي:

$$\partial P = \frac{nR}{v}\ \partial T \qquad \text{..........(4-76)}$$

أي ان

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{nR}{v} \qquad \text{..........(4-77)}$$

وبتعويض معادلة (4-77) في معادلة (4-75) ينتج:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{..........(4-78)}$$

تبين هذه المعادلة ان الطاقة الداخلية لغاز مثالي لاتعتمد على التغير في الحجم ونظيرتها $(\partial U/\partial P)_T$ لاتعتمد على الضغط في درجة الحرارة الثابتة.

13-4 المعادلة الاساس للمنظومات المفتوحة

Fundamental equation for open systems

لقد اكتسبت المنظومة المفتوحة هذه التسمية ذلك لانه عندما تضاف الى أية منظومة مغلقة مادة معينة او تسحب منها أو يحصل فيها تفاعلات كيميائية فتغير خواصها الديناميكية الحرارية. وهناك نوعان من المظومات المفتوحة وهما المتجانسة وغير المتجانسة وسنركز اعتمادنا على المنظومات المتجانسة التي تتكون من طور واحد كالغاز السائل مثلا. فاذا كانت مثل هذه المنظومة تتكون من عدد K من المكونات

او المواد المختلفة فان طاقتها الداخلية ستكون دالة للانتروبي S. والحجم V والمكونات $n_1, n_2 \ldots n_i$ الى K من المواد. وهنا يحق لنا اجراء التفاضل الجزئي للطاقة الداخلية على التالي:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_{v,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{s,n_i} dv + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{v,s,n_2 \ldots n_i} dn_1$$

$$+ \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{v,s,n_j} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(4\text{-}79)$$

حيث ان $j = i$

وتتم عملية تغيير الطاقة الداخلية بثبوت درجة الحرارة والضغط معا. ولدى المقارنة مع المعادلة الاساس للمنظومة المغلقة (معادلة 35-38) مع اضافة الحدود الجديدة التي تتعلق بعدد المولات n_i نحصل على المعادلة.

$$dU = TdS - Pvd + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn + \ldots\ \mu_1 dn_i \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(4\text{-}80)$$

حيث يرمز للمقدار $(du/dn_i)v,s,n_j$ بالحرف الذي يطلق عليه بالجهد الكيمياوى Chemical potential أي ان:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{v,s,n_j} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(4\text{-}81)$$

وبنفس الاسلوب يمكن الحصول على المعادلات التالية بالنسبة لتغيرات الانثالبي dH وطاقة هيلمهولتز الحرة dA وطاقة كبس الحرة dG.

$$dU = TdS - Pdv + \sum_{i=1}^{K} \mu_i\, dn_i \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(4\text{-}82)$$

$$dH = TdS + vdp + \sum_{i-1}^{K} \mu_i\, dn_i \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(4\text{-}83)$$

$$dA = -SdT - P\,dU + \sum_{i=1}^{K} \mu_i\, dn_i \qquad \text{..........(4-48)}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{K} \mu_i dn_i \qquad \text{..........(4-85)}$$

وتحمل i نفس القيمة سواء كانت مشتقة من U أو H أو A أو G كما مبين ذلك في المعادلة:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s,v,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{s,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j}$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \qquad \text{..........(4-86)}$$

يمكن اعتبار الجهد الكيمياوي القوة الدافعة للمنظومات الكيمياوية نحو ظروف التوازن.

يمكن كتابة المعادلات الاساس للمنظومة المفتوحة (82-85) بالشكل التكاملي عند فرض تقييدات ثبات كل من الضغط ودرجة الحرارة، وبمعنى آخر ان $O = dP$ و $O = dT$ وعليه تصبح هذه المعادلات كالاتي:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^{K} \mu_i\, n_i \qquad \text{..........(4-87)}$$

$$H = TS + \sum_{i=1}^{K} \mu_i n_i \qquad \text{..........(4-88)}$$

$$A = -Pv + \sum_{i=1}^{K} \mu_i n_i \qquad \text{..........(4-89)}$$

$$G = \sum_{i=1}^{K} \mu_i\, n_i \qquad \text{..........(4-90)}$$

حيث يكون ثابت التكامل في كل الاحوال صفرا.

ان للمعادلة (4-90) أهمية بالغة في التطبيق على المحاليل. وحيث ان طاقة كبس الحرة هي خاصية شاملة فانها تزداد بنسبة كمية المادة الموجودة في المنظومة. وعند اجراء التفاضل لهذه المعادلة تصبح كمايلي:

$$dG = \sum_{i=1}^{K} \mu_i \, dn_i + \sum_{i=1}^{K} n_i \, d\mu_i \qquad \text{..........(4-91)}$$

وبطرح هذه المعادلة من المعادلة (4-85) ينتج

$$\sum_{i=1}^{K} n_i d\mu_i = -sdT + vdp \qquad \text{..........(4-92)}$$

ويمكن ان توضع المعادلة (4-92) بالشكل التالي

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \qquad (T, P = \text{ثابت}) \qquad \text{..........(4-93)}$$

وهذه هي معادلة كبس ـــ دوهيم التي تربط التغيرات في الجهد الكيمياوي لمكونات المنظومة مع بعضها البعض عند ثبات كل من الضغط ودرجة الحرارة، فلو اخذنا منظومة ثنائية التكوين يكون مجموع مولاتها الكلي واحد واجريت عليها تغيرات في التركيز بزيادة تركيز احداها على حساب الاخرى فسوف يعبر عنها وفق المعادلة (4-93) بدلالة الكسور المولية كمايلي:

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0$$

أو

$$X_1 d\mu_1 + (1 - X_1) d\mu_2 = 0 \qquad \text{..........(4-94)}$$

حيث ان X_1 الكسر المولي للمكونة 1 و $(1-X_1)$ الكسر المولي للمكونة 2. يلاحظ من هذه المعادلة ان التغير في الجهد الكيمياوي للمكونة 2 لن يكون مستقلا عن التغير في الجهد الكيمياوي للمكونة 1.

14-4 الجهد الكيمياوي Chemical Potential

لقد جاءت تسمية الجهد الكيمياوي في المنظومات الميكانيكية من توقع التغيرات التلقائية التي تتم على اساس فرق الجهد الذي بسببه تنزلق الدقائق من اماكنها بصورة طبيعية. وهذا يعني ان هناك قوة دافعة تحرك هذه الدقائق باتجاه الجهد الاقل. وهذا يدفع بطاقة كبس الحرة نحو النهاية الصغرى. **ولهذا** السبب نطلق على دالة كبس المولارية بالجهد الكيمياوي. **فكما** مر بنا في الفقرات السابقة فان الجهد الكيمياوي يعتمد على الضغط ودرجة الحرارة وتكوينات المنظومة أي ان:

$$\mu(P,T,n_1,n_2...) = (\frac{\partial G}{\partial n_1})_{p,T,n_2}$$

من هنا يتعين علينا ان نلم بمعلومات عن تغير الجهد الكيمياوي مع الضغط ودرجة الحرارة والتكوين لما له من اهمية بالغة. فمن تطبيق علاقات ماكسويل نحصل على:

$$-(\frac{\partial s}{\partial n_i})_{P,T,n_j} = (\frac{\partial \mu_i}{\partial T})_{P,n_i,n} \qquad \text{..........(4-95)}$$

$$(\frac{\partial v}{\partial n_i})_{p,T,n_j} = (\frac{\partial \mu_i}{\partial P})_{T,n_i,n} \qquad \text{..........(4-96)}$$

يطلق على الكميات في يسار المعادلتين (4-95) و (4-96) بالكميات المولارية الجزئية ويرمز لها بالرمز S_i و V_i أي ان:

$$-\bar{S} = (\frac{\partial \mu_i}{\partial T})_{p,n_i,n} \qquad \text{..........(4-99)}$$

$$V_i = (\frac{\partial \mu_i}{\partial P})_{T,n_i,n} \qquad \text{..........(4-100)}$$

يلاحظ تغير الجهد الكيمياوي التفاضلي مع سالب الانتروبي المولارى الجزئي عندما تتغير درجة الحرارة ومع الحجم المولارى الجزئي عندما يتغير الضغط.

15-4 الكميات المولارية الجزئية ـــ الحجم المولارى الجزئي

Partial molar quantities-Partial molar volume

يمكن ان توصف التوازنات داخل المحاليل بصيغ الدوال الدينمية الحرارية للحالة ويمكن ان نبين كيف تعتمد دوال مثل U و S و H و G على تراكيب المحاليل ويمكن ان نذكر بأن الحجم المولارى الجزئي يعتمد على تركيب المحلول. ويمكن تعريف الحجم المولارى الجزئي يعتمد على تركيب المحلول. ويمكن تعريف الحجم المولارى الجزئي لمكونه بأن التغير في الحجم عندما يذاب موال واحد من المكونة وفي درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت في حجم كبير من المحلول الذي له تركيب محدد.

ان حجم المحلول الثنائي المثالي يساوي مجموع مكوناته لان المحلول ذو المكونة 1 لايتنافر ولايتجاذب مع المحلول ذو المكونة 2 لذلك اذا اضفنا 50 سم^3 من السائل 1 الى 50 سم^3 من السائل 2 لتكون محلول ثنائي مثالي حجمه 100 سم^3 فعلى سبيل المثال لو اضفنا 100 سم^3 من حامض الكبريتيك الى 100 سم^3 من الماء لكان المحلول النهائي 182 سم^3 وبسبب التغير في الحجم هو تأثر كل من الماء والحامض ببعضهما. ان الحجم المولارى الجزئي V_A للمكونة A في المحلول يمثل الزيادة في حجم المحلول لكل مول من A عند درجة حرارة وضغط محددين، وكذلك عند تركيب محدد للمحلول. ولان V_A يمثل التغير في الحجم عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين وعدد مولات من المكونة B يساوي n_B لذلك فان من الممكن تعريفه بالشكل التالي:

$$V_A = \left(\frac{\partial v}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} \qquad \text{.........(4-101)}$$

ان الحجوم الجزيئية المولارية مفيدة عندما نعرف قيمها فان بالامكان أن نحسب الحجم المولارى الجزئي لمكونات المحلول.

لمحلول ثنائي مكون من عدد مولات من A يساوي n_A وعدد مولات من B مساوياً n_B واذا اضيف dn_A من A و dn_B من B الى محلول فان الزيادة في الحجم تعطى بالمعادلة التالية:

$$dV = \left(\frac{\partial v}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} + dn_A + \left(\frac{\partial v}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} dn_B \qquad ....(4\text{-}102)$$

ومن المعادلة (4-101)

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B \qquad ....(4\text{-}103)$$

يمكن اجراء تكامل للمعادلة (4-103) وهذا يعني زيادة حجم المحلول دون تغير تركيبه اى ان V_A و V_B تبقى ثابتة وتكون نتيجة ذلك:

$$V = n_A V_A + n_B V_B \qquad ....(4\text{-}104)$$

ان المعادلة (4-104) تعني ان حجم المحلول يساوي عدد مولات A مضروبة في الحجم المولارى الجزئي لـ A زائدا عدد مولات B مضروبة في الحجم المولارى للمكونة B. بتفاضل المعادلة (4-104) والتي فيها يتغير كل من عدد المولات والحجم الجزيئي للمكونات نحصل على:

$$dV = n_A\, dV_A + V_A dn_A + n_B dV_B + V_B dn_B \qquad ....(4\text{-}105)$$

من المعادلتين (4-103) و (4-105) نحصل على

$$n_A dV_A + n_B dv_B = 0 \qquad ....(4\text{-}106)$$

وهذا مثال آخر لمعادلة كبس ــ دوهيم. ويمكن كتابة هذه المعادلة بشكل اخر وهو:

$$dV_A = -\frac{n_B}{n_A}\, dV_B = \frac{X_B}{X_B - 1}\, dV_B \qquad ....(4\text{-}107)$$

ان المعادلة (4-107) تسمح لنا حساب الحجم المولارى الجزئي V_A الثنائي

اذا عرفنا الحجم المولارى الجزئي للمكونة الثانية لدالة التكوين او للكسر المولي للمكونة B أي $V_B(X_B)$ لذلك من المعادلة (4-107) نحصل على:

$$V_A(X_B) = \int_0^{X_B} \frac{X'_B}{X'_B - 1} \frac{dV_B}{dX'_B} dX'_B \qquad \text{..........(4-108)}$$

القانون الثالث للدينمية الحرارية Third Law of Thermodynamic

يتعامل هذا القانون مع انتروبي البلورات عند درجة الصفر المطلق ويبين بأن انتروبي البلورات الكاملة يساوي صفرا عند الصفر المطلق. لقد وضع العالمان لويس وارندل عام 1923 نص القانون الثالث للدينمية الحرارية وهو « اذا كان الانتروبي لكل عنصر في حالة بلورية معينة صفرا في الصفر المطلق لدرجة الحرارة، فان لكل مادة انتروبي موجب محدد، ولكن في الصفر المطلق الحرارة، قد يصبح الانتروبي صفرا، ويصبح كذلك في حالة المواد البلورية الكاملة ». ان النظرة الاحصائية للانتروبي تقود الى الاستنتاج الذي هو $O = S_o$ للبلورة الكاملة ففي البلورة الكاملة وفي درجة الصفر المطلق فان كل جزء من البلورة « ذرة، ايون أو جزيئة » سيكون في أوطأ مستوياته الاهتزازية الطاقية ولن تكون له أية طاقة انتقالية أو دورانية وبذلك فان كل جزء من البلورة سيشغل مكانا محددا من الشبكة البلورية الكاملة الانتظامية. في بعض الاحيان فان الجزيئات في البلورة لها عدة ترتيبات حتى عند درجة الصفر المطلق وفي هذه الحالة فان S_o لن تساوي صفرا. فعلى سبيل المثال ولجزيئة N_2O فان هذه الجزيئة داخل البلورة، يمكن ان تأخذ الترتيبين التاليين (ONN NNO) أو (NNO NNO) وفي هذه الحالة فاننا لو اخذنا مول واحد من N_2O لوجدنا بأن نصف مول سيأخذ الترتيب الاول. والنصف الثاني سيكون له الترتيب الثاني والذي يختلف عن الاول ولو طبقنا المعادلة الخاصة بحساب انتروبي المزيج لحصلنا

$$\Delta S_{mix} = -R\left(\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right) = 5.77\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$

يثبت القانون الثالث للدينمية الحرارية الحقائق التالية:

1 ـــ ان جميع المواد بحالتها البلورية النقية أو الكاملة وفي درجة حرارة الصفر المطلق تساوي صفرا.

2 ـــ ان الانتروبي S_o يساوي صفرا لاى تغير كيمياوى أو فيزياوى في درجة الصفر المطلق يتضمن بلورة كاملة.

ان أهمية القانون الثالث تنبع من حقيقة امكانية حساب انتروبي البلورات النقية عند درجة الصفر المطلق باستعمال القيم الحرارية فقط وباستخدام المعادلة التالية التي تم اشتقاقها سابقا:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

وبتكامل هذه المعادلة آخذين بنظر الاعتبار الظروف التي يحددها لنا القانون الثالث

$$\int_{S=0}^{S=S} ds = \int_{T=0}^{T=T} Cp\, dT / dT$$

$$S_T = \int_0^T \frac{CpdT}{T}$$

أو

$$S_T = \int_0^T cpd \ln T \qquad \text{.........(4-109)}$$

ان S_T هي الانتروبي المطلق في درجة الصفر المطلق وهي كمية موجبة دائما، وكل ماتحتاجه للوصول الى هذا الانتروبي هي معرفة السعة الحرارية للمواد الصلبة مقاسة من درجة الصفر المطلق نسبة الى الدرجة التي نرغب بها.

يمكن استعمال المعادلة (4-109) للوصول الى قيمة ΔS وذلك برسم Cp مقابل $\ln T$ أو Cp/T مقابل T وحساب المساحة تحت المخطط من $T = O$ الى درجة حرارة T، كذلك يمكن الحصول على قيم الانتروبي المطلقة للمواد التي هي في الحالة الغازية او السائلة في درجة حرارة الغرفة، لان الانتروبي المقاس هو عبارة عن مجموع انتروبيات الحالات المختلفة. فعلى سبيل المثال اذا كانت هنالك مادة في الطور الغازي في درجة حرارة $25°$ وضغط ١ جو فان الانتروبي عبارة عن مجموع العمليات الحسابية للخطوات التالية:

1 ــ تسخين البلورات من درجة الصفر المطلق الى درجة الانصهار T_f.

2 ــ انتروبي الانصهار $\Delta H_f/T_f$.

3 ــ انتروبي تسخين السائل من T_f الى T_b. درجة الغليان.

4 ــ انتروبي التبخير $\Delta H_v / T_v$

5 ــ انتروبي تسخين الغاز من T_b الى درجة $298.15°$ ويمكن تمثيل هذه التغيرات بالمخطط التالي:

$$\text{Solid}\ (T=0) \xrightarrow{\Delta S_1 = \int_0^{T_f} Cp,sd \ln T} \text{Solid}\ (T = T_f) \xrightarrow{\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}} \text{Liquid}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_f}^{T_b} Cp_L d \ln T$$

$$\Delta S_3 = \int_{T}^{298} Cp_g d \ln T \qquad \Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b}$$

$$\text{Gas}\ (T = 298.15\ K) \longleftarrow \text{Gas}\ (T = T_b) \longleftarrow \text{Liquid}\ (T = T_b)$$

ويمكن كتابة المعادلة العامة لمجموع هذه التغيرات كما يلي:

$$\Delta S_{stotal} = \Delta S_1 + \Delta S_f + \Delta S_2 + \Delta S_v + \Delta S_3$$

$$= \int_0^T Cp_s d \ln T + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} Cp \, d \ln T +$$

$$\frac{\Delta H_v}{T_b} + \int_{T_b}^{T} Cp_g d \ln T$$

هنالك مسعر خاص لقياس السعات الحرارية في الدرجات المنخفضة ونستعمل طرق خاصة لذلك.

ان تبخر سائل الهيليوم « درجة الغليان «4.2» مط بالضخ السريع يولد درجات حرارة في حدود 0.3 مط واذا رغبنا في الوصول الى درجات حرارة أوطأ بواسطة ازالة المغنطه بعملية كظيم. اذ يبرد ملح بارا مغناطيسي « كبريتات الكادولينيوم مثلا » باستعمال سائل الهيليوم وبوجود مجال مغناطيسي قوى، ويعزل الملح حراريا من محيطه وأزالة المجال المغناطيسي تدريجياً فيعاني الملح عملية رجوعية كظيم يصبح بها البرم الذرى غير منتظم. ولما كانت الطاقة تأتي من التركيب البلوري فان الملح يبرد. ويمكن الوصول الى درجات حرارة تعادل 0.001 مط. ويمكن الوصول الى درجات حرارة تساوي جزء من مليون درجة كلفن باستعمال تقنية أزالة المغنطة بعملية كظيم للبرم النووى والجداول 1 و 2 تعطي انتروبيات القانون الثالث $\bar{S}_\circ$ في درجة 25° لعدد من العناصر والمركبات والايونات.

جدول (1): الانتروبي لثاني اوكسيد الكبريت

Temperature, K	Method of Calculation	ΔS, cal K^{-1} mol^{-1}
0-15	Debye function (C_p=constant T3)	0.30
15-197.64	Graphical,solid	20.12
179.64	Fusion ,1769.1/179.64	8.95
197.64-263.08	Graphical, liquid	5.96
263.08	Vaporization, 5960/263.08	22.06
263.08-298.1	From G_p of gas	1.25
		--
		$S^o_{298.1}$=59.64

مثال (8)

باستعمال الجدول (2) احسب ΔS^o_{298} للتفاعل التالي:

$$CH_{4(g)} + 20_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

جدول (2): انتروبيات القانون الثالث في 25°

S° in Cal K^{-1}mol^{-1}

Elements and Inorganic Compounds

O_2(g)	49.003	NO(g)	50.339	AgCl(s)	22.97
O_3(g)	56.8	NO_2(g)	57.47	Fe(s)	6.49
H_2(g)	31.211	NH_3(g)	46.01	Fe_2O_3(s)	21.5
H_2O(g)	45.106	HNO_3(l)	37.19	Fe_3O_4(s)	35.0
H_2O(l)	16.716	P(g)	38.98	Al(s)	6.769
He(g)	30.126	P(s,white)	10.6	Al_2O_3(s)	12.186
Cl_2(g)	53.286	PCl_3(g)	74.49	UF_6(g)	90.76
HCl(g)	44.617	PCl_5(g)	84.3	UF_6(s)	54.45
Br_2(g)	58.639	C(s,diamond)	0.5829	Ca(s)	9.95
Br_2(g)	36.4	C(s,graphite)	1.3609	CaO(s)	9.5
HBr(g)	47.437	CO(g)	47.301	$CaCO_3$(s)	22.2
HI(g)	49.314	CO_2(g)	51.061	Na(s)	12.2
S(rhombic)	7.62	Pb(s)	15.51	NaF(s)	14.0
S(monocclinic)	7.78	PbO_2(s)	18.3	NaCl(s)	17.3
SO_2(g)	59.40	$PbSO_4$(s)	35.2	K(s)	15.2
SO_3(g)	61.24	Hg(g)	41.80	KF(s)	15.91
H_2S(g)	49.15	Hg(l)	18.5	KCl(s)	19.76
N_2(g)	45.767	Ag(s)	10.206		

Organic Compounds

Methane,CH_4(g)	44.50	Propylene,C_3H_6(g)	63.80
Ethane,C_2H_6(g)	54.85	1-Butene,C_4H_8(g)	73.48
Prppane,C_3H_8(g)	64.51	Acetylene,C_2H_2(g)	47.997
n-Pentane,C_5H_{12}(g)	74.10	Formaldehyde,CH2O(g)	52.26
Isobutane,C_4H_{10}(g)	70.42	Acetaldehyde,C_2H_4O(g)	63.5
n-Pentane,C_5H_{12}(g)	83.27	Methanol,CH_3OH(l)	30.3
n-Hexane,C_6H_{14}(g)	92.45	Ethanol,CH_3CH_2OH(l)	38.4
n-Heptane,C_7H_{16}(g)	101.64	Formic acid,HCO_2H(l)	30.82
n-Octane,C_8H_{18}(g)	110.82	Aceticacid,CH_3CO_2H(l)	38.2
Benzene,C_6H_6(g)	64.34	Oxalic acid, $(CO_2H)_2$(s)	28.7
Benzene,C_6H_6(l)	41.30	Carbon tetrachloride,CCl_4(l)	51.25
Ethylene,C_2H_4(g)	52.45	Glycine,$C_2H_5O_2$(s)	26.1

Ions in H_2O					
H^+	15.606	SO^{2-}	4.1	Cu^{2+}	-23.6
OH^-	-18.125	HS^-	14.6	Ag^+	17.67
Ions in H_2O(Continued)					
F^-	-17.9	NO^-_3	35.0	Mg^{2+}	-28.6
Cl^-	-2.44	NH^+_4	26.97	Ca^{2+}	-13.2
ClO^-_4	43.5	PO^{3-}_4	-52	Li^+	3.4
Br^-	19.29	CO^{2-}_3	-12.7	Na^+	30.0
I^-	26.14	Zn^{2+}	-25.45	K^+	24.5
S^{2-}	5.3	Cd^{2+}	-14.6		
Gaseous Atoms					
H	27.3927	Br	41.8052	N	36.6147
F	37.917	I	43.184	C	37.76
Cl	39.4569				

الحـــل

$$\Delta S^o_{298} = 25^o\ (H_2O) + S^o(CO_2) - S^o(CH_4) - 2S^o(O_2)$$

$$\Delta S^o = 2\ (188.7) + 213.7 - 186.2 - 2(205.1)$$

$$= -5.3\ JK^{-1}mol^{-1}$$

يمكن حساب انتروبيات القانون الثالث لجزيئات بسيطة باستخدام علم الاطياف وكذلك باستعمال الميكانيك الاحصائي. ان مقارنة الانتروبيات المحسوبة نظريا مع الانتروبيات المقاسة باستعمال السعات الحرارية على اساس القانون الثالث

تقع ضمن الخطأ التجريبي باستثناء عدد من المركبات مثل H_2 و CO و N_2O فان القيم المسعرية تختلف عن القيم الطيفية، ويعلل سبب الاختلاف بالنسبة للهيدروجين على اساس وجود هذا الغاز بشكل اورثو وبارا. أما بالنسبة لاول اوكسيد الكاربون CO فان ترتيب المادة في الحالة البلورية يكون غير منتظم كان تكون على شكل CO و OC و CO و OC و CO. أما بالنسبة الى N_2O فان سبب الاختلاف يعود ايضاً الى وجود ترتيبات مختلفة ضمن البلورة مثل ONN و NNO كما ذكرنا سابقا ان انتروبي المشرج لاصناف تختلف نظائرياً تهمل في التطبيقات الكيميائية.

مسائل الفصل الرابع

1 ــ وضعت عينة من غاز الهيدروجين في اسطوانة مقطعها العرضي 5 سم٢ فشغل حجما مقداره نصف لتر أحدث ضغطا عند درجة حرارة 25° مقداره 2 جو ماهو التغير في الانتروبي للغاز اذا ازداد حجم الاسطوانة عند درجة حرارة ثابتة بمقدار 100 سم

الجواب: $0.24\ JK^{-1}$.

2 ــ احسب تغير الانتروبي عندما يتمدد غاز الاركون الموضوع في دورق حجمه 500 سم٣ وفي درجة حرارة 25°، ضغط ١ جو الى حجم لتر ويسخن الى درجة 100°.

الحل: $0.171\ JK^{-1}$

3 ــ ماهو التغير في الانتروبي عندما تسكب 50 غرام من الماء الساخن عند درجة 80° م على 100 غرام من الماء عند درجة 10° م موضوعة في دورق منعزل علما بأن $C_{p,m} = 75.5\ JK^{-1}mol^{-1}$

الجواب: $2.83\ JK^{-1}$

4 ــ احسب الفرق في طاقة جبس الحرة بين الماء والثلج في درجة -5° وبين الماء وبخار الماء في 95°.

الجواب: $0.11\ KJ\ mol^{-1}, 0.34\ KJ\ mol^{-1}$

5 ــ بين بأن للغاز المثالي:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \quad , \quad \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$$

6 ــ بين بأن:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

وبأن:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

7 ــ احس التغير في انتروبي المنظومة والمحيط واللون لغاز النتروجين الذي يزن 14 غرام في درجة 25° م والذي يضاعف حجمه عند:

(أ) تمدد رجوعي عند درجة حرارة ثابتة.

(ب) تمدد لارجوعي تحت درجة حرارة ثابتة.

(ج) تمدد كظيم رجوعي.

(أ) $\Delta S_{surr} = 0 \quad , \quad \Delta S_{sy} = 2.88\ JK^{-1}$

$\Delta S_{un} = 2.88\ JK^{-1}$

(ب) $\Delta S_{surr} = 0 \quad , \quad \Delta S_{sy} = 2.88\ JK^{-1} \quad , \quad \Delta S_{un} = 2.88\ JK^{-1}$

(ج) $\Delta S_{un} = 0 \quad , \quad \Delta S_{surr} = 0 \quad , \quad \Delta S_{sy} = 0$

8 ــ يبلغ انثالبي الاحتراق للكلوكوز $-2808\ KJmol^{-1}$ في درجة 25°م و G في نفس درجة الحرارة هي $-2862\ KJmol^{-1}$ هل التفاعل محبذ أم لا من ناحية الدينمية الحرارى عندما ترتفع درجة حرارة الدم الى 37° م؟

الحل:

التفاعل محبذ من ناحية الدينمية الحراري:

9 ـ 1,3,5-trichloro-2,4,6-triflorobenzene هو ناتج وسطي في تحويل سداسي كلوروبنرين الى سداسي فلوروبنزين. ثم الحصول على القيم التالية لهذا التفاعل:

T/K	14.14	16.33	20.03	31.15	44.08	64.81
Cp ,p $JK^{-1}mol^{-1}$	9.492	12.70	18.18	32.54	46.86	66.36
T/K	100.90	140.86	183.59	225.1	262.99	298.06
Cp,m $JK^{-1}mol^{-1}$	95.05	121.3	144.4	163.7	180.0	196.4

احسب انتروبي القانون الثالث للدينمية الحرارية، انثالبي المولارى، ودالة الطاقة الحرة في 298 مط.

الفصل الخامس

1-5 حالات المادة State of Matter

تبين من خلال دراسة خواص المادة انه لايمكن دراسة جزيئة واحدة من المادة دون الاخذ بنظر الاعتبار تأثيرات الجزيئات الاخرى الموجودة معها. ويشكل مجموع هذه الجزيئات ما يسمى بالمادة (Matter)، حيث يمكن تقسيمها الى مادة في الحالة الغازية او السائلة او الصلبة.

تختص الحالة الغازية للمادة يتأثر حجمها عند تغير كل من الضغط ودرجة الحرارة، كما ان الغاز يشغل اي حيز يوضع فيه بسبب ضعف القوى الجزيئية او الترابط السطحي لجزيئات الغاز وبذلك يصبح حجم الغاز قابلاً للانضغاط. اما المادة السائلة فليس لها شكل ثابت وتاخذ الشكل الذي تحل فيه، ومع هذا فان هنالك اختلافاً جوهرياً بين المادة السائلة والمادة الغازية، اذ ان الاولى لها سطح محدود وتأخذ حجماً ثابتاً مقارنة بالمادة الغازية التي ليس لها سطح محدد وتاخذ اي حجم يحل فيه الغاز، بسبب ضعف الترابط بين جزيئات الغاز. وعليه تكون كثافة المادة السائلة اكبر بكثير من كثافة المادة في الحالة الغازية تحت الظروف الثابتة.

تختلف المادة الصلبة عن المادة الغازية او المادة السائلة، بانها تمتلك شكلا ثابتاً، وان حجمها يكون ثابتاً تقريباً عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة كما انها تتغير الى الحالة السائلة عند درجات الحرارة العالية. وبذلك يمكن الاستنتاج ان الحالة السائلة للمادة هي وسطية بين المادة في حالتها الصلبة والغازية فيما يتعلق بالخواص الفيزيائية للمادة. مثل قابلية الانضغاط، الكثافة، قوى الترابط بين الجزيئات.

وسوف يتم التطرق الى الحالة الغازية في سلوكها المثالي والحقيقي.

2-5 معادلة الحالة Equation of State

من خلال قوانين الغازات المثالية ونخص هنا قانون بويل وقانون كاى لوساك (Boyle and Gay- Lussat Laws)، تم استنتاج معادلة الحالة للغازات المثالية من دمج كلا العلاقتين في القانونين اعلاه للحصول على العلاقة الرياضية لمعادلة الحالة التي تمثل علاقة حجم الغاز مع درجة الحرارة وضغطه.

ومن خلال قانون بويل، فان العلاقة بين حجم الغاز المثالي وضغطه عند ثبوت درجة الحرارة تمثل بالعلاقة ادناه:

$$PV = \text{constant} \qquad \text{..........(5-1)}$$

حيث P ضغط الغاز، و V حجمه.

وعند تغير ضغط الغاز من P_1 الى P_2 فان هذا التغير يكون مصاحباً بتغير حجم الغاز من V_1 الى V_2 وبذلك يمكن وضع المعادلة التالية:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad \text{..........(5-2)}$$

اما قانون شارل والذي ايضاً قد اكتشفت صيغته من قبل العالم كاي لوساك، والذي ينص على ان حجم الغاز المثالي عند درجة الصفر المئوي يتقلص بمقدار ثابت قدره (1/273.15) من حجمه الاصلي عند تبريده درجة مئوية واحدة، ويمثل رياضياً وفق العلاقة التالية:

$$V = \frac{T}{273.15} V_o \qquad \text{..........(5-3)}$$

حيث ان V_o حجم الغاز المثالي عند درجة حرارة الصفر المئوي او (273.15 K) مطلق، V = حجم الغاز المثالي عند درجة حرارة (T). وكما اسلفنا سابقاً ان دمج قانون بويل وقانون كاى لوساك يؤدي الى ايجاد سلوك الغاز المثالي نسبة ضغط، حجم ودرجة حرارة الغاز كما هو مبين من الرسم ادناه:

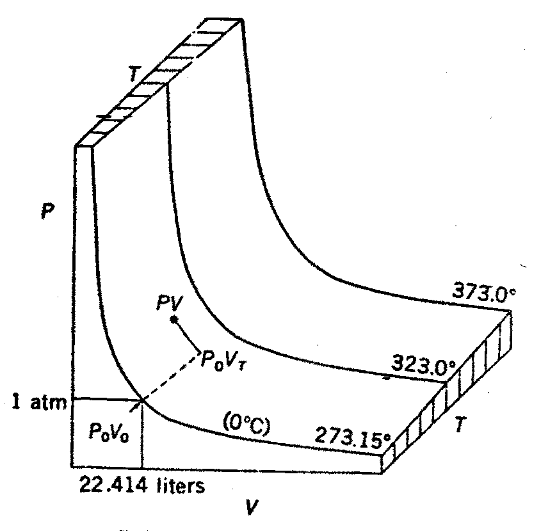


FIGURE 1.5

PV isotherms for a perfect gas.

الشكل (1-5);PV : للغازات المثالية بثبوت درجة الحرارة

ان النقطة P_oV_o عند خط درجة الصفر المئوي تقع عند ضغط جو واحد وحجم مولي قدره 22.414 لتراً ، وبمعنى اخر تمثل مول واحد من الغاز عند ظروف مثالية .

عند ثبوت الضغط (عملية ايسوبارية) والتحرك من النقطة P_oV_o الى النقطة P_oV_T فان المعادلة (5-3) يمكن ان تصاغ بالصورة التالية :

$$P_oV_T = P_oV_o \frac{T}{273.15} \qquad \text{..........(5-4)}$$

حيث ان V_T هو حجم الغاز عند درجة الحرارة (T) . واستناداً الى قانون بويل فان المعادلة (5-4) يمكن ان تكتب على النحو التالي :

..........(5-5)

ولما كانت 273.15 تمثل درجة الحرارة القياسية او درجة الصفر المئوي وتساوي (T_o) ، وبالتعويض في المعادلة (5-5) نحصل على المعادلة ادناه :

$$PV = \frac{P_oV_o}{T_o} . T \qquad \text{..........(5-6)}$$

وبترتيب المعادلة (5-6) تحصل على العلاقة الآتية :

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_o V_o}{T_o} \qquad ....(5\text{-}7)$$

ولما كان المقدار $(P_o V_o / T_o)$ مقداراً ثابتاً فان المعادلة (5-7) يمكن وضعها كما يلي :

$$\frac{PV}{T} = \text{constant} \qquad ....(5\text{-}8)$$

المعادلة (5-8) هي صيغة لمعادلة الحالة (Equation of State) للغاز الذي ينطبق عليه قانون بويل وقانون كاي لوساك . لذلك عند وجود كتلة معلومة من غاز معين ، فان اي تغير في درجة الحرارة وضغط هذا الغاز سوف يؤدي الى تغير في الحجم بحيث يبقى المقدار (PV/T) ثابتاً .

(5-3) معادلة الحالة للغاز المثالي The Ideal Gas State Equation

توصلنا في الفقرة السابقة الى ان المقدار الثابت في المعادلة (5-8) يعتمد على التغير في الحجم والضغط ودرجة الحرارة للغارز المثالي . كما انه يعتمد على كتلة وطبيعة الغاز . وعند ربط قيمة هذا الثابت بقانون افكادرو (Avogadros law) يعطي تبسيطاً كبيراً لهذه العلاقة واستناداً الى هذا القانون ينص على ان العدد المتساوي من جزيئات الغازات المختلفة يحتل حجماً متساوياً عند درجة حرارة وضغط معينين . وعليه اذا تساوى عدد الجزيئات لغازات مختلفة عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فانها تشغل حجوماً متساوية . وعليه فان الثابت في معادلة (5-8) له قيمة معينة لاتعتمد على نوعية الغاز المدروس .

مثلاً ، ان المول الواحد من غاز ما او الوزن الجزيئي الغرامي منه يحتوي على نفس الغدد من الجزيئات ، على اعتبار ان المول من الغاز ياخذ قيمة المقدار PV/T التي تكون ثابتة واطلق عليها بثابت الغاز (Gas Constant)(R) ولذا فان :

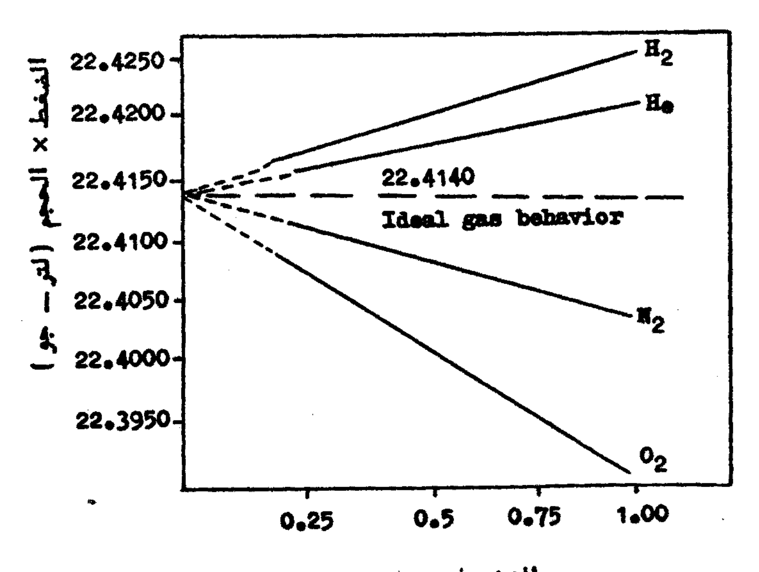
$$\frac{PV}{T} = R \qquad ....(5\text{-}9)$$

حيث V هو حجم الغاز المشغول بمول واحد من الغاز ويدعى ايضاً بالحجم المولاري (Molar Volume) عند ضغط (P) ودرجة حرارة (T).

وعندما يكون عدد المولات (n) فان هذه المعادلة تصبح كالاتي :

$$PV = nRT \qquad ....(5\text{-}10)$$

ويطلق على هذه المعادلة بمعادلة الحالة العامة للغاز المثالي الذي تنطبق عليه قوانين الغازات ، وبشكل تقريبي يمكن ان تنطبق هذه القوانين على الغازات الحقيقية عند ضغط نسبي منخفض وفي درجات حرارة عالية. ومع ذلك فان الغازات الحقيقية تعاني شذوذاً في انطباق قوانين الغازات عليها ويكون هذا الشذوذ على ذروته عند اقتراب ضغط الغاز ودرجة حرارته من الحالة التي يقترب فيها الغاز من التكثف الى الحالة السائلة. عليه لايمكن اعتبار معادلة الحالة (5-10) صحيحة في تطبيقها على الغازات الحقيقية ، اذ تنشأ صعوبة في ايجاد قيمة ثابت الغاز (R) الذي ياخذ مقداراً ثابتاً في حالة الغازات المثالية وبصورة عامة فان الغازات الاعتيادية لاتسلك سلوكاً مثالياً عند الظروف الاعتيادية ، من النتائج المختبرية اثبت ان سلوك الغازات الحقيقية يقترب من السلوك المثالي كلما انخفض ضغط الغاز. وعند اخذ حجم معين من غاز حقيقي وخفض ضغط الغاز وقياس حجمه لعدة قيم ثم رسم قيم PV مقابل قيم P كما في الشكل (5-2) وعند اجراء هذه القياسات لعدة غازات حقيقية ، نلاحظ ان كافة الخطوط المرسومة عندما يكون الضغط يساوي صفراً فانها تلتقي بنقطة واحدة ، ولذا فان خواص هذه الغازات عند هذه النقطة تكون واحدة ولا تعتمد على طبيعة الغاز وهي نفسها خواص الغاز المثالي :



الشكل (2-5) : تغير قيم ضغط × الحجم) مع ضغط الغاز .

لوحظ من قياس حجم الغازات عند ضغوط مختلفة بثبوت درجة الحرارة ومد النتائج المرسومة الى ضغط يساوي صفراً كما مبين في الشكل (2-5) ان حجم المول الواحد من الغاز المثالي عند الظروف القياسية ضغط قياسي مقداره ١ جو (760 ملم زئبق) ودرجة حرارة قياسية 273.15 درجة مطلقة يساوي 22.144 لتراً .

يؤدي رفع درجة الحرارة الى تمدد في حجم الغاز المثالي ، ومن نتائج تاثير درجة الحرارة على حجم غاز معين لعدة ضغوط ثابتة ، فقد وجد ان القيمة المحددة لمعامل التمدد (Coffiient of expansion) عندما يكون ضغط الغاز يقارب الصفر انها تساوي 0.0036610 لكل درجة مئوية ، وعليه تصبح درجة الصفر بالنظام المطلق (Kelvin Scale), (OK°) تساوي :

$$OK = -\frac{1}{0.0036610} = -273.15 \qquad \text{..........(5-11)}$$

واستناداً الى العلاقة اعلاه فان درجة الحرارة بالنظام المئوي او درجة الصفر المئوي تساوي (273015 K) .

4-5 تعيين ثابت الغاز

عند تعيين قيمة ثابت الغاز يجب اختيار الوحدات المناسبة للثابت (Units)، اذ لها اهميتها وخصوصيتها عند استعماله في الحسابات الفيزيائية او قوانينها.

والتعريف المناسب لثابت الغاز يكون حسب المعادلة ادناه:

$$R = \frac{PV}{nT} \qquad \text{..........(5-12)}$$

وتكون قيم، الضغط، والحجم، ودرجة الحرارة، وعدد المولات كالاتي:

$$\text{الضغط} = \frac{\text{القوة}}{(\text{المسافة})^2}$$

لذلك تكون مقادير ثابت الغاز كالاتي:

$$R = \frac{(\text{المسافة})^3 \times (\text{المسافة})^{-2} \times \text{القوة}}{\text{مول} \times \text{درجة}}$$

وبما ان حاصل ضرب القوة × المسافة = الطاقة، لذلك:

$$R = \frac{\text{الطاقة}}{\text{درجة} \times \text{مول}}$$

اي ان:

R= طاقة لكل درجة لكل مول.

وتاخذ الطاقة وحدات عديدة فيمكن ان تكون وحداتها جول او ارك او سعرة حرارية او لتر ــ جو.

وعليه فان ثابت الغاز يمكن ان ياخذ الوحدات التالية:

1 ـــ

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \times 22.414}{273.15}$$

$R = 0.08205$ (لتر ـــ جو لكل درجة لكل مول)

حيث ان لتر وحدة الحجم، والجو وحدة الضغط ودرجة الحرارة بالنظام المطلق، ولمول واحد من الغاز .

2 ـــ

يجب ان يوصف الضغط بوحدان CM- gm- Sec (ـــ سم ـــ غرام ـــ ثانية) او ما يسمى داين لكل سنتمتر مربع، اما الضغط الجوي اي جو واحد فانه يكافيء :

داين سم $980.66 \times 13.595 \times 760 = 1$ جو

حيث المقدار 980.66 التعجيل الارضي بوحدات (سم $^{-2}$ ثا)

وبذلك يكون :

داين $^{-2}$ سم $10 \times 1.0132 = 1$ جو

وكما هو معروف فان حجم مول واحد من غاز مثالي عند الظروف القياسية يشغل 22.414 لتراً او 22414 مليلترا :

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{(1.0132 \times 10^6)(22414)}{(273.15)}$$

ولما كان 10^7 ارك= جول واحد لذلك تكون وحدات ثابتة الغاز كالاتي :

جول لكل درجة لكل مول $R = 8.314$

3 ـــ سعرة لكل درجة حرارية لكل مول = R

$$R = \frac{8.314 \times 10^7}{4.184}$$

سعرة لكل درجة حرارية لكل مول $R = 1.987$

وهكذا تصبح وحدات R مقدرة سعرة لكل درجة حرارة لكل مول مقاربة من (2.0) . وكما يتضح من قيم R فان قيمته لها خصوصيتها عند التعويض في المعادلات وحسب الوحدات المناسبة .

5-5 الغازات الحقيقية icleal gases

ان علاقة التغير بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة تم تحديدها بمعادلة سميت بمعادلة الحالة للغازات المثالية، ويكون الغاز مثالياً اذا خضع لقوانين الغازات المختلفة ومنها معادلة الحالة (5-10) . ومن خلال دراسة سلوك الغازات المختلفة وجد ان قسماً قليلاً من هذه الغازات تخضع لمعادلة الحالة للغاز المثالي تحت الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية . اما عند الضغوط العالية ودرجات الحرارة الواطئة فقد لوحظ انحراف واضح وكبير عن السلوك المثالي . ويمكن ملاحظة مدى هذا الانحراف للغاز عن السلوك المثالي عند النظر الى المعادلة .

$$PV = nRT \qquad \text{..........(5-10)}$$

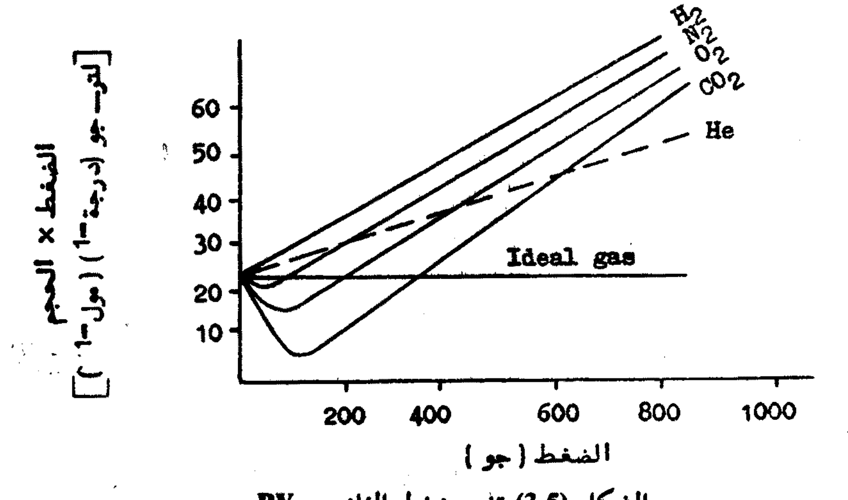
عند ثبوت درجة الحرارة فان المعادلة اعلاه تختزل الى :

$$PV = \text{Constant}$$

والتي هي قانون بويل، وباختصار فان حاصل الضرب PV لغازات مختلفة بثبوت درجة الحرارة يجب ان يبقى ثابتاً تحت كافة الضغوط .

لذا عند رسم قيم PV مقابل قيم الغاز P عند درجة حرارة الصفر المئوي، يجب ان يستنتج خطاً مستقيماً موازياً للاحداثي السني وكما في الشكل (5-3) .

نلاحظ من الرسم وجود خط مستقيم منقط يمثل سلوك الغازات المثالية والتي تكون قيمة المقدار PV كمية ثابتة بثبوت درجة الحرارة . كما ان بقية الغازات الاخرى تشذ عن المثالية بشكل او باخر، حيث المقدار PV لايساوي مقداراً ثابتاً مع زيادة الضغط . في حدود الضغط صفر، تسلك جميع الغازات سلوكاً مثالياً . ومن الرسم البياني (5-3) نلاحظ تكون نوعين من المنحنيات :



الشكل (3-5) تغير ضغط الغاز مع PV

1 ــ زيادة مستمرة في قيم PV بزيادة ضغط الغاز P ، وتحصل مثل هذه الحالة في الغازات التي تمتلك جزيئات صغيرة نسبياً مثل H_2 ، He .

2 ــ انخفاض في قيم PV بزيادة الضغط في البداية ماراً بقيمة صغرى ثم الزيادة مع ازدياد ضغط الغاز . ويحدث مثل هذا السلوك في الغازات التي تمتلك جزيئات كبيرة مثل O_2 و N_2 . CO_2 .

تكون النسبة $PV/RT = 1$ في الغازات المثالية ، وتدعى هذه النسبة بمعامل الانضغاطية (Compressibility factor) ولا تساوي واحداً في حالة الغازات الحقيقية ويمكن اظهار انحراف هذه الغازات عن السلوك المثالي من معرفة مقدار معامل الانضغاطية الذي يمثل بالمعادلة ادناه :

$$Z = \frac{PV}{RT} \qquad ....(5\text{-}12)$$

حيث V = حجم مول واحد من الغاز عند درجة حرارة T وضغط P ،
ولكن في حالة الغاز المثالي فان :

$$(PV)_{ideal} = RT \qquad ....(5\text{-}13)$$

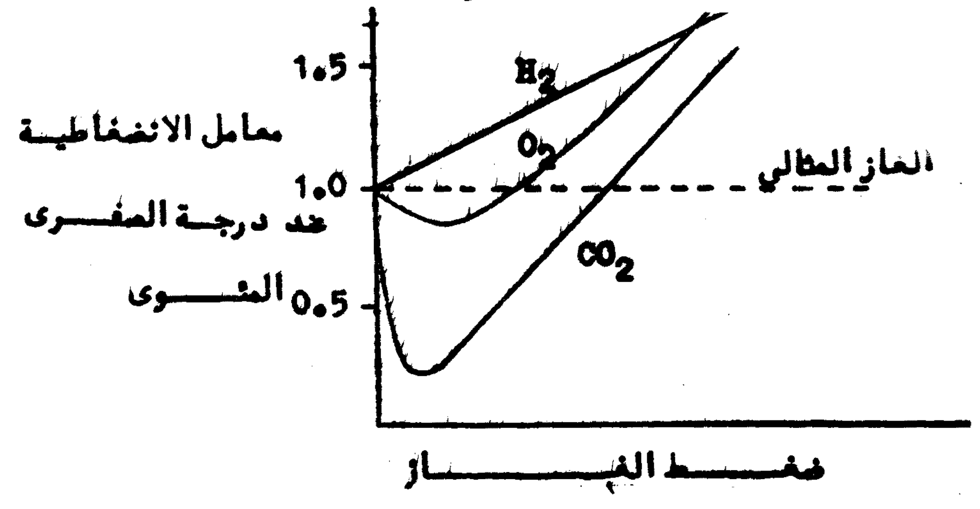
ومن المعادلتين (5-12) و (5-13) نحصل على العلاقة التالية :

$$Z = \frac{PV}{(PV)_{ideal}} \qquad ....(5\text{-}14)$$

ولهذا يعتبر معامل الانضغاطية دليلاً واضحاً للانحراف عن التصرف المثالي للغازات الحقيقية.

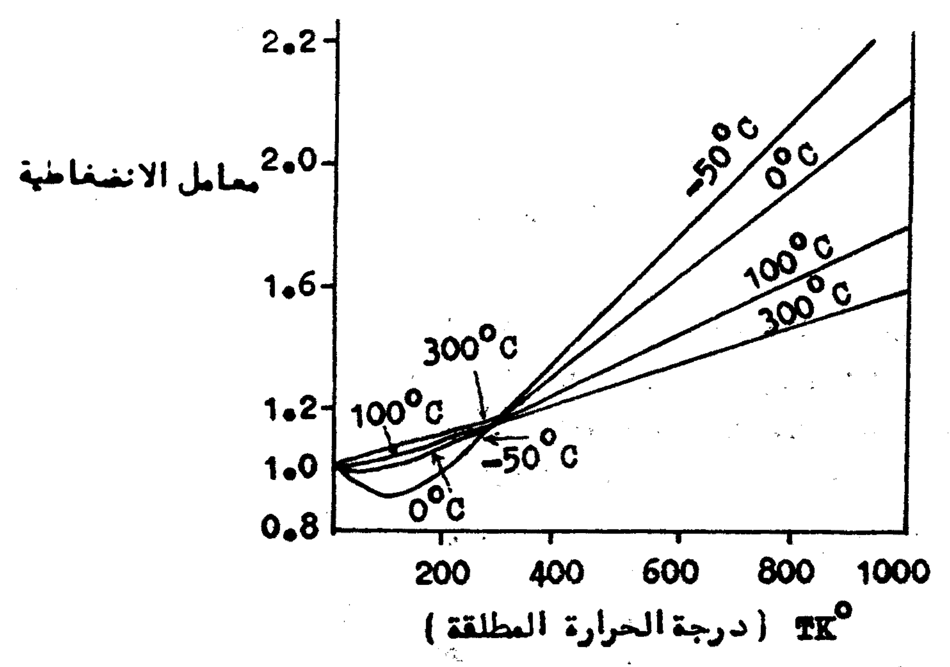
وتدل قيمة (Z) التي تكون اقل من واحد على ان الغاز قابل للانضغاط اكثر من الغازات المثالية. كما تظهر كافة الغازات نهاية صغرى (minimum) من رسم المقدار (Z) مقابل الضغط (P) وعندما تكون درجة حرارة الغازات واطئة. بينما يعطي غاز الهيدروجين نهاية صغرى في درجات حرارة اوطأ من درجة الصفر المئوي.

ويبين الشكل (5-4)، تاثير معامل الانضغاطية بزيادة ضغط الغاز،



الشكل (5-4) تاثير زيادة ضغط الغاز على معامل الانضغاطية.

كما ويبين الشكل (5-5) مدى تأثير درجة الحرارة على تغير معامل الانضغاطية للغاز الحقيقي بتغير ضغط الغاز وكما يلي:



الشكل (5-5) تاثير تغير درجة الحرارة على معامل الانضغاطية بتغير ضغط غاز النتروجين.

يظهر من الشكل (5-5) انه كلما انخفضت درجة حرارة الغاز كلما كان الانحناء في المنحنى اكثر وضوحاً كما هو الحال مع غاز N_2 حيث تكون قيمة $Z = 1$ عندما يكون P = صفراً وتتغير قيمة Z عند ازدياد الضغط بطريقة معتمدة على درجة الحرارة فعندما ترتفع درجة الحرارة تصبح النهاية الصغرى في المنحني اصغر، وتزاح نحو الضغوط الواطئة. كما ان هناك درجة حرارة تبقى فيها قيمة Z قريبة من واحد وعلى مدى واسع من الضغوط وتساوي الى 50مْ في حالة غاز النتروجين، وتعرف بدرجة حرارة بويل او نقطة بويل وهي صفة الغاز، حيث لكل غاز من الغازات نقطة بويل. وعندما تكون درجة الحرارة تحت درجة حرارة بويل، تقل قيمة Z اولاً بزيادة الضغط، ومن ثم تمر من خلال نهاية صغرى ثم تزداد بصورة مستمرة. لكن اذا كان الغاز فوق نقطة بويل فان قيمة Z تزداد بصورة حادة مع ازدياد الضغط وتصبح اكثر من واحد.

مثال (1)

وجد ان معامل الانضغاطية لغاز النتروجين بدرجة (-50مْ) وضغط (800 جو) يبلغ ($z = 1.95$) ويصبح (1.1) عند درجة حرارة 100م وضغط (200 م). كما ان حجم كتلة معلومة من غاز النتروجين تساوي لترا واحدا عند درجة حرارة (50مْ) وضغط (80 جو). احسب حجم نفس الكتلة من غاز النتروجين عند

(100مْ) وضغط (200 جو).

الحل

$$Z_1 = \frac{P_1V_1}{nRT_1}$$

وعند تغير درجة الحرارة الى T_2 عندما يكون حجم الغاز V_2 وضغطه P_2 فأن

$$Z_2 = \frac{P_2V_2}{nRT_2}$$

ومن المعادلتين اعلاه فأن:

$$n = \frac{P_1V_1}{RT_1Z_1} = \frac{P_2V_2}{RT_2Z_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} \cdot \frac{Z_2T_2}{Z_1T_1} = \frac{800 \times 1.00 \times 1.10 \times 373.20}{200 \times 1.95 \times 223.2}$$

$V_2 = 3.77$ لتر

حجم كتلة النتروجين

6-5 معادلة فان ديرفال Van Der Waals Theory

وضع العالم الهولندي فأن ديرفال عام 1873 م معادلة سميت بأسمه لتطوير معادلة الغاز المثالي بحيث تنطبق على كافة الغازات عند ضغط ودرجة حرارة معينة. ومن المعلوم ان الغازات يمكن تكثيفها وتحويلها الى سائل اذا تعرض الغاز الى تبريد وضغط عالٍ، عند هذه الحدود تصبح كافة الغازات غير مثالية.

وتستند معادلة فان ديرفال على مراعاة عامل تصحيح الحجم المحدد من الجزيئات وعامل تصحيح قوى الجذب بين جزيئات الغاز، وكما يلي:

1 ـ تصحيح الحجم المحدود من جزيئات الغاز

نعلم ان جزيئات الغاز تمتلك حجما معلوما تشغله، وان الحيز الذي تتحرك فيه جزيئات الغاز يكون اقل من الحجم الكلي بمقدار حجم هذه الجزيئات وعند ذلك يكون حجم الغاز المثالي مساو الى حجم الغاز الكلي مطروحا منه حجم جزيئات الغاز.

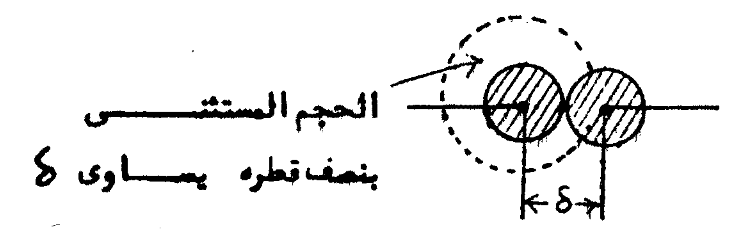
ولنفرض ان حجم جزيئات مول واحد من الغاز يساوي (b) عندئذ يكون الحجم المشغول بالمولات (n) من جزيئات الغاز هو (nb)، وهذا يعرف بالحجم المستثنى (excluded Volume). وبذلك يكون حجم الغاز المثالي مساويا الى (V_i)، حيث ان:

$$V_i = (V - nb) \qquad \text{.........(5-15)}$$

ويجب الانتباه الى ان العامل (b) لايساوي الحجم الحقيقي للجزيئات ولكنه يساوي اربعة اضعاف. ومن السهولة ملاحظة ذلك بفرض ان جزيئتين من الغاز في حالة تماس بحيث ان المسافة بين مركزيهما يساوي (δ) كما مبين في الشكل (6-5) التالي.

حيث r = نصف قطر الجزيئة

$$2r = \delta$$



الشكل (6-5) الحجم المستثنى لزوج من الجزيئات الصلدة

وعليه يكون الحجم المستثنى لكل زوج من الجزيئات يساوي:

$$= \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 8 (\frac{4}{3} \pi r^3) \qquad ....(5\text{-}16)$$

ويكون الحجم المستثنى للجزيئة الواحدة نصف المقدار في المعادلة اعلاه ولذلك فأن:

$$\text{الحجم المستثنى للجزيئة الواحدة} = \frac{1}{2} \times 8 (\frac{4}{3} \pi r^3) = 4 (\frac{4}{3} \pi r^3) \qquad ......(5\text{-}17)$$

أو ان:

$$\text{الحجم المستثنى للجزيئة الواحد} = 4V_m \qquad ....(5\text{-}18)$$

حيث V_m = حجم الجزيئة الواحدة من جزيئات الغاز.

2 ــ تصحيح قوى الجذب بين الجزيئات

تكون محصلة قوى الجذب على الجزيئات الداخلية للغاز تساوي صفر، وذلك لوجود قوى جذب على هذه الجزيئة من جميع الاتجاهات. ولكن قوى الجذب تختلف بالنسبة للجزيئات القريبة من جدار الاناء الذي يحل فيه الغاز، لذلك تعاني جزيئات الغاز القريبة من الجدار من قوى تسحبها الى الداخل مؤدية الى خفض قوة اصطدام الجزيئة بجدار الاناء. وبناءا على ذلك فان الضغط المقاس:
(P) يكون اقل من الضغط المثالي P_i بالمقدار الذي نفرض انه يساوي P لذلك

$$P = P_i - P'$$

أو أن

$$P_i = P + P' \qquad ....(5\text{-}19)$$

وبعبارة اخرى يكون من الضروري اضافة حد تصحيح الى الضغط الحقيقي للحصول على الضغط المثالي:

ان قوة الجذب المسلطة على الجزيئة التي تصطدم بالجدار تتناسب طرديا مع عدد الجزيئات لكل وحدة حجم في الغاز.

اذا كان عدد مولات الغاز يساوي **n** وكان الحجم يساوي **V**، لذلك يتناسب **(P)** طرديا مع (n^2/V^2) بمعنى آخر:

لن

$$p' = \frac{n^2a}{V^2}$$

a = ثابت التناسب

وعليه يكون مقدار الضغط المثالي **P** مساويا الى:

$$P_i = P + \frac{n^2a}{V^2} \qquad \text{..........(5-20)}$$

ومن تعويض عامل التصحيح للحجم كما في المعادلة (5-15) وعامل التصحيح لقوى الجذب في المعادلة (5-20) نحصل على معادلة فان ديرفال التالية:

$$(P + \frac{n^2a}{V^2})\,(V - nb) = nRT \qquad \text{..........(5-21)}$$

حيث **(a و b)** ثابتان يطلق عليهما بثابتي فان ديرفال ويعتمدان على نوع الغاز والوحدات التي يعبر فيها عن الحجم وضغط الغاز.

مثال (2)

احسب الضغط المسلط بواسطة مول واحد من غاز ثاني اوكسيد الكاربون الذي حجمه نصف لتر بدرجة 25°C بواسطة: أ ــ معادلة الحالة العامة للغازات المثالية. ب ــ بواسطة معادلة فان ديرفال. علما ان $a = 3.592\ atm\ ^2mole^{-2}$
$b = 0.04267\ mole^{-1}$

الحل

(أ) باستعمال معادلة الحالة العامة للغاز المثالي: $PV = nRT$

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.082\ l\ atm\ k^{-1}\ mol^{-1})(298\ k)}{(0.500\ liter\ mole^{-1})}$$

$P = 48.9$ atm. (جو)

(ب) باستعمال معادلة فان ديرفال فان:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{(0.082)\ (298)}{(0.500 - 0.04267)} - \frac{3.592}{(0.500)^2}$$

$= 53.5 - 14.3 = 39.2$ atm. (جو)

ومن معادلة فان ديرفال، وعندما يكون الحجم المولي V كبيرا، فان الثابت (b) والمقدار (a/V^2) يصبحان ذا قيمتان صغيرتان جدا، وبذلك تختزل المعادلة الى مايشابه لمعادلة الحالة العامة للغازات المثالية $PV = RT$.

ويمكن ملاحظة قيم الثوابت a و b من خلال الجدول (5-1) حيث يمكن حساب هذه الثوابت من القياسات التجريبية لـ P و V ودرجة الحرارة T أو من خلال الثوابت الحرجة والذي سوف يتم توضيحها لاحقا.

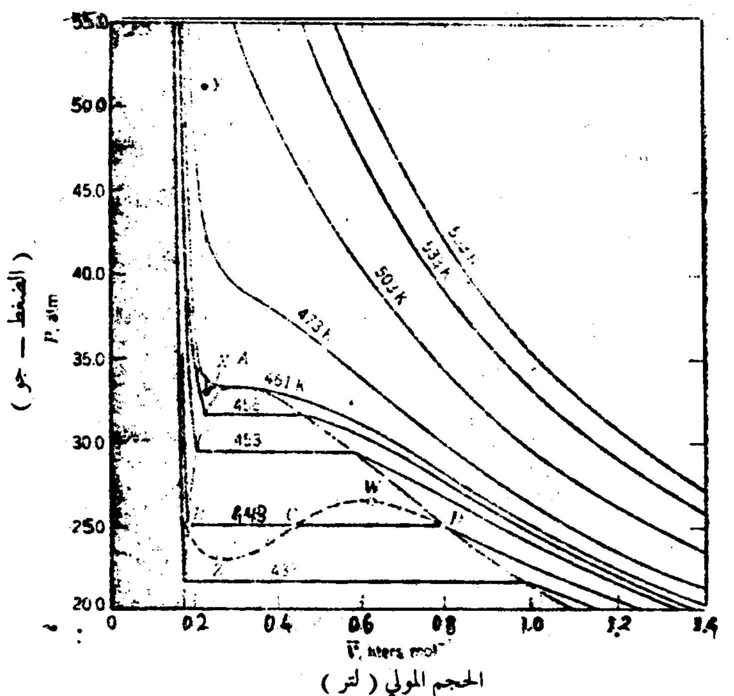
ان نجاح معادلة فان ديرفال في معالجة تغيرات الضغط، الحجم، درجة الحرارة للغازات الحقيقية يكون في اختيار الثابتين a و b لكل غاز وعند كل درجة حرارة بحيث تحدث تطابقا ملموسا مع النتائج المختبرية لهذه الغازات.

وبالرغم من عدم وجود تطابق تام للقيم المحسوبة والملاحظة تجريبيا لحجوم الغازات الحقيقية عند مدى واسع من الضغوط فأن معادلة فان ديرفال تبقى ذات فائدة كبيرة في التعويض عند عدم مثالية كثير من الغازات عند حساب حجومها بتغير الضغط أو درجة الحرارة. ونلاحظ من الشكل (5-7) مدى النجاح في تطبيق المعادلة ذلك من تغيرات PVT التي هي احسن بكثير من النتائج المتوقعة من أية

Gas	a Liter atm.mol^{-2}	b Liter.mol^{-1}
H_2	0.2444	0.02661
He	0.03412	0.02370
N_2	1.390	0.03913
O_2	1.360	0.03183
Cl_2	6.93	0.05622
NO	1.340	0.02789
NO_2	5.284	0.04424
H_2O	5.464	0.03049
CH_4	2.253	0.04278
C_3H_6	5.489	0.06380
C_3H_8	8.664	0.08445
C_4H_{10} (n)	14.47	0.1226
C_4H_{10} (n)	12.87	0.1142
C5H12(n)	19.01	0.1460
CO	1.485	0.03985
CO_2	3.592	0.04267

الجدول (1-5) ثوابت فان ديرفال

معادلة اخرى. ان تصرفات منطقة الطورين كما في الشكل ادناه لايمكن متابعتها من خلال معادلة فان ديرفال وان المنطقة العظمى والمنطقة الصغرى يجب اهمالهما.



الشكل (7-5): يمثل ايسوثرم الايسوبنتين الذي يوضح المنطقة الحرجة.

7-5 معادلة فان ديرفال والنقطة الحرجة

نلاحظ من الشكل (7-5) ان معادلة فان ديرفال تتبع سلوك غاز ما بالقرب من منطقة اتزان « بخار — سائل » بطريقة جيدة، كما ان هنالك درجة حرارة واحدة يمكن عندها ان توضح معادلة فان ديرفال وثابتيها (a و b) نقطة الانقلاب الافقي والتي عند مطابقتها بالأيسوثرم الحرج (Critical Isotherm) ويعطي هذا التطابق طريقة مناسبة « على أغلب الحالات » للحصول على قيمتي الثابتين في معادلة فان ديرفال التالية:

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(\bar{V} - nb) = nRT \qquad \text{..........(5-22)}$$

وبضرب حدود معادلة فان ديرفال اعلاه وترتيبها في القوى التنازلية من (V) نحصل على:

$$V^{-3} - V^{-2}(b + \frac{RT}{P}) + \bar{V}\frac{a}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \qquad \text{.........(5-23)}$$

عندما تكون درجة الحرارة أوطأ من درجة الحرارة الحرجة فان المعادلة اعلاه من الدرجة الثالثة (Cubic equation) ولها ثلاثة حلول حقيقة، كل قيمة يأخذها P تعطي ثلاث قيم من V. وهذه المعادلة ممثلة بخطوط متقطعة على المسار DWCZB بدرجة حرارة 440 K كما في الشكل (5-7) بينما القيم V الثلاث هي التقاطعات B و C و D على الخط الموازى الذي يمثل قيمة محدودة من الضغط.

يعطي هذا الخط المتقطع المحسوب حالة انتقالية مستمرة في الطور الغارى الى الطور السائل. ويتواجد كل من البخار والسائل على مسار الخطوط المتوازية كما في الشكل (5-7). ان الخط المتقطع النظري DWCZB لايمثل حالة فيزيائية معينة، وعلى سبيل المثال ان ميل المنحنى في النقطة C يكون موجبا وهذه حقيقة تقودنا الى حالة غير طبيعية وهي ان الزيادة في الضغط تقود الى زيادة الحجم. لذا يمكن ان نحصل على ضغط الغاز بحالة غير مستقرة كما هو ممثل في بداية الخط المتقطع DW. أي قبل حصول حالة الاسالة للغاز في حالة فوق التبريد (Supper Cooled gas) عند ذلك ينخفض الضغط الى الخط الموازي. كذلك من الممكن ايجاد سائل تحت ظروف غير مستقرة على طول الخط BZ. عند درجة حرارة 461 K التي تمثل درجة الحرارة الحرجة لسائل البنتاين، توجد فقط قيمة واحدة للحجم (V_c).

يمكن ايضاً حساب ثابتي معادلة فان ديرفال من الثوابت الحرجة للغاز كما مبين في الشكل (5-7) حيث توجد نقطة انقلاب افقية في المنحني الناتج من رسم $\bar{V}$ مقابل P في النقطة الحرجة بحيث ان $(\partial P / \partial \bar{V})_T =$ صفرا وكذلك $(\partial^2 P / \partial \bar{V}^2)_T =$ صفرا.

عند درجة الحرارة الحرجة (T) يمكن كتابة معادلة فان ديرفال كمايلي:

$$P = \frac{RT_c}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \qquad \text{..........(5-24)}$$

وبتفاضل المعادلة (5-24) نسبة الى الحجم المولي فان:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(\bar{V} - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3} \qquad \text{..........(5-25)}$$

وعند تفاضل المعادلة اعلاه بالنسبة الى الحجم المولي فا:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_{Tc} = \frac{2RTc}{(\bar{V} - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}^4} \qquad \text{..........(5-26)}$$

وبما ان كلا من المعادلتين (5-25) و (5-26) تساوي صفرا عند درجة الحرارة الحرجة، حيث يعوض بـ V_c بدلا من V و بـ P_c بدلا من P.

ومن حل المعادلات (5-24),(5-25) و (5-26) رياضيا يمكن الحصول على قيم الثوابت (R, b, a) بدلالتي الضغط الحرج والحجم الحرج ودرجة الحرارة الحرجة وكمايلي:

$$a = 3P_c \bar{V}_c^{2} , b = \frac{\bar{V}_c}{3} , R = \frac{8P_c \bar{V}_c}{3Tc} \qquad \text{..........(5-27)}$$

كما ان الثوابت الحرجة المصاغة بدلالة ثوابت معادلة فان ديرفال تكون كالاتي:

$$\bar{V}_c = 3b \qquad P_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27bR} \qquad \text{..........(5-28)}$$

وطبقا للمعادلة (5-33) فان جميع غازات فان ديرفال لها عامل انضغاط P_cV_c/RT عند النقطة الحرجة مساو الى $\frac{3}{8} = 0.375$ بان عوامل الانضغاطية عند النقطة الحرجة لعدد من الغازات قد ادرج في الجدول (5-1)

وعند تعويض القيم من معادلة (5-27) في معادلة (5-24) نحصل على المعادلة التالية

$$\frac{P}{P_c} + \frac{3\bar{V}_c^{2}}{\bar{V}^2}\left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\frac{T}{T_c} \qquad \text{..........(5-29)}$$

تعرف نسب متغيرات الحالة الى نظيراتها في الحالة الحرجة بالمتغيرات المختزلة كما هو مبين في ادناه:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad , \quad \bar{V}_r = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} \quad , \quad T_r = \frac{T}{T_c} \qquad \text{..........(5-30)}$$

حيث V_r, P_r و T_r يمثلون الضغط المختزل والحجم المختزل ودرجة الحرارة المختزلة على التوالي.

وعند الافادة من القيم المختزلة في المعادلة (5-30) وتعويضها في المعادلة (5-29) نحصل على المعادلة التالية:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^{2}}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \qquad \text{..........(5-31)}$$

وبذلك فان كل الثوابت المرتبطة بالخواص الذاتية للغاز سوف تختفي، كما ان المعادلة (5-31) لاتمثل القيم العملية بصورة احسن مما جاءت به معادلة فان ديرفال الاصلية ولكنها تقود الى الفكرة التي تنص على ان المواد المختلفة التي لها قيم متساوية لدرجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج والحجم الحرج، فانها حقا تكون موادا متشابهة.

مثال (3)

اذا كانت قيمتا ثابتي فان ديرفال لغاز الميثان هما $a = 0.229$ نيوتن ـــ متر^4 / مول^2 و $b = 4.28 \times 10^{-5}$ متر^3 / مول على التوالي، جد الحجم الحرج والضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة لغاز الميثان؟

الحل

نجد الحجم الحرج V_c:

$$V_c = 3b$$

$$= 3 \times 4.28 \times 10^{-5} = 12.84 \times 10^{-5} \text{ متر / مول}$$

ونجد الضغط الحرج P_c:

$$Pc = \frac{a}{27b^2}$$

$$Pc = \frac{0.229}{27(12.84 \times 10^{-5})^2}$$

$$= 46.4 \times 10e5 \quad \text{نيوتن / متر}^2$$

ونجد درجة الحرارة T_c:

$$Tc = \frac{8a}{27Rb}$$

$$= \frac{8 \times 0.229}{27 \times 8.3 \times 12.84 \times 10^{-5}}$$

$Tc = 191$ K (درجة مطلقة)

مثال (4)

وجد ان مولا واحدا من غاز ثاني اوكسيد الكاربون يشغل حيزا قدره 0.382 لترا في درجة حرارة 40°C وتحت ضغط قدره (50 جو). احسب مقدار الضغط الذي يمكن تسليطه وذلك باستعمال: (أ) القانون العام للغازات المثالية. (ب) قانون فاندرفالز علما ان قيم a و b هي $3.6\ liter^2 atm$ و 0.0428 liter على التوالي.

الحل

(أ) القانون العام للغازات المثالية:

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{0.082 \times 313}{0.382} = 67.2 \quad \text{(جو)}$$

(ب) قانون فاندرفالز:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$P = \frac{0.082 \times 313}{(0.382 - 0.0428)} - \frac{3.6}{(0.382)^2}$$

$$P = 50.9 \quad \text{(جو)}$$

مثال (5)

اذا علمت ان درجة الحرارة الحرجة لغاز CO_2 هي 300 مط وكثافته الحرجة (0.45 غم/سم3)، فما هي ثوابت معادلة فاندرفالز b,a؟

الحل

نعلم ان حجم الغاز الحرج يساوي:

$$V_c = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الكثافة الحرجة}} = \frac{44}{0.45 \times 10^3} \quad \text{لتر}$$

لكن الحجم الحرج V_c يرتبط بالثابت b، كما في المعادلة التالية:

$$P_c = \frac{RT_c}{8b} = \frac{0.0821 \times 300}{8 \times 3.26 \times 10^{-2}}$$

$$P_c = 94.43 \text{ جو}$$

أما الثابت a فيتم ايجاده من المعادلة التالية:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64\,P_c}$$

$$= \frac{27 \times (0.0821)^2 \times (300)^2}{64 \times 94.43}$$

$$a = 2.71 \text{ جو لتر}^2 / \text{مول}^{-2}$$

8-5 معادلة كلابيرون The Clapeyron Equation

تتميز معظم المواد الموجودة في الطبيعة سواءاً كانت عنصر أم مركبا بوجود اطوار لها (صلب وسائل وغاز)، ويعتمد ذلك على مؤثرات فيزيائية واخرى كأرتفاع درجة الحرارة والضغط وقوى التجاذب والتنافر. ومن هذا المنطلق جاهد العلماء في

دراسة اعماق هذه الخواص وعلاقتها بأطوار المادة، فوجدوا اطوار المادة، ثم درسوا خاصية التوازن اذا كانت متوفرة بين هذه الاطوار.

وكان من بين الدارسين لاطوار المادة وتوازناتها، العالم كلايبرون الذي افترض وجود كمية من سائل في حالة اتزان مع بخاره بدرجة T وضغط مساو الى الضغط البخاري (P) عند درجة الحرارة هذه، وبما ان الطورين السائل (   ) والبخارى (v) في حالة اتزان فان الجهد الكيميائي للطورين يكون متساويا وكذلك طاقة كبس الحرة المولية الجزيئية للطورين، اى ان:

$$G_l = G_v \qquad ....(5\text{-}32)$$

اذا تم رفع درجة الحرارة الى $(T + dT)$ فان الضغط البخاري سوف يزداد الى المقدار $P + dP$ وذلك لكي يبقى الاتزان قائما بين الطورين،وبشكل dT و dP التغيرات المتناهية الصفر في درجة الحرارة والضغط على التوالي عند هذه الظروف فان:

$$G_l + dG_l = G_v + dG_v \qquad ....(5\text{-}33)$$

ومن المعادلتين اعلاه نحصل على المعادلة التالية:

$$dG_l = dG_v \qquad ....(5\text{-}34)$$

وحيث ان التغير في الطاقة الحرة يساوي:

$$dG = VdP - SdT \qquad ....(5\text{-}35)$$

لذلك تصبح المعادلة (5-34) كالاتي:

$$V_l\, dp - S_l\, dT = V_v\, dp - S_v\, dT \qquad ....(5\text{-}36)$$

ومن ترتيب المعادلة اعلاه نحصل على المعادلة:

$$(V_v - V_l)\, dp = (S_v - S_l)\, dT \qquad .....(5\text{-}37)$$

ولما كان المقدار $(S_v - S_l) = \Delta S$ ، وان التغير في انتروبية التبخير العكوسة تساوي:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_v}{T} \qquad ....(5\text{-}38)$$

ومن تعويض المعادلة (5-38) في المعادلة (5-37) وترتيب المعادلة الناتجة على مايلي:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_v - V_l)}$$

أو أن:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} \qquad \text{.........(5-39)}$$

حيث ان $(\Delta \bar{H})$ الأنثالبية المولية و $\Delta \bar{V}$ التغير في الحجم المولي. وتسمى المعادلة (5-39) بمعادلة كلابيرون.

تطبق معادلة كلابيرون على حالات التبخير والتسامي والانصهار والانتقال بين طورين صلبين لمادة نقية. ومن الجدير بالذكر ان حرارة التسامي تساوي مجموع حرارة الانصهار وحرارة التبخير وكمايلي:

$$\Delta \overline{H}_{sub} = \Delta \overline{H}_{fus} + \Delta \overline{H}_{vap} \qquad \text{...........(5-40)}$$

حيث ان حرارة التبخير ثابتة سوا تم ايجادها عن طريق التبخير المباشر او عن طريق انصهار المادة الصلبة وتبخرها.

مثال (6)

جد الحجم المولي لبخار الماء، اذا كانت درجة غليان الماء عند ضغط جوي واحد تساوي (100مْ)، وان حرارة تبخير الماء تساوي 539.7 سعره لكل غرام من الماء وان (dP/dT) = 27.1 ملمتر زئبق لكل درجة مطلقة.

الحل.

من معادلة كلابيرون فان:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \overline{H}_{vap}}{T(\overline{V}_v - \overline{V}_l)}$$

أو أن :

$$27.1 = \frac{(539.7\quad)(18.02\quad)(0.04129\quad)}{(373)\ (\Delta \bar{V})}$$

$\Delta \bar{V} = 30.180$ (لتر . جو / سعرة

ولما كان الحجم المولي لسائل الماء هو 18.78 سم٣، فان الحجم المولي لبخار الماء يساوي :

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_v - \bar{V}_l$$

$$30.180 = \bar{V}_v - (18.78 \times 10^{-3})$$ (لتر/مول

$$\therefore V_v = 30.199$$ لتر/مول

مثال (7)

احسب حرارة تبخر الماء في درجة 100م° وان المقدار $(dP/dT) = 2.717$ سم زئبق لكل درجة مطلقة. كما ان كثافة الماء وبخار الماء تساوي 0.962 لكل سم^3 و $5.973x10^{-4}$ غرام لكل سم^3 على التوالي، علما ان التعجيل الارضي يساوي 981 سم /ثا ^{2}.

الحل

يمكن ايجاد حرارة تبخر سائل الماء بوحدات جول لكل غرام من الماء بالاستعانة بقانون كلابيرون التالي :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap.}}{T\,(V_2 - V_1)}$$

حيث ان V_2, V_1 حجم المتر المكعب الواحد من الماء وبخاره على التوالي $(dP/dT) = 2.717$ (سم زئبق/درجة) $= 2.717x13.59x981$ كيلو غرام ثا$^{-2}$. متر$^{-2}$. درجة $= 2.717x13.59x981x10^{-1}$

نيوتن / متر ^{2}. درجة $= 3679.311$

وبترتيب معادلة كلاسيوس كلابيرون:

$$\Delta H_{vap} = \frac{dP}{dT} T (V_2 - V_1)$$

$$\Delta H_{vap} = 3679.31 \times 373 \left(\frac{10^{-6}}{5.973 \times 10^{-4}} - \frac{10^{-6}}{0.962} \right)$$

$\Delta H_{vap.} = 2258$ جول / غرام

9-5 معادلة كلاسيوس كلابيرون
The Clausius Clapeyron Equation

في عمليتي التبخر والتسامي قام كلاسيوس بتبسيط معادلة كلابيرون، حيث افترض ان البخار يطيع قانون الغازات المالية، ثم اهمل حجم السائل (V_l) مقارنة بحجم الماء (V_v)، حيث ان الحجم المولارى للماء بدرجة 100مْ يساوي 0.0188 لترا والحجم المولارى لبخار الماء عند نفس درجة الحرارة يساوي 30.2 لترا. وفيما يلي الاشتقاق الرياضي لمعادلة كلاسيوس كلابيرون الحجم المولارى لبخار الماء V_v $(V_v - V_l)$

$$V_v = \frac{RT}{P} \qquad \text{..........(5-41)}$$

ومن تعويض المعادلة (41-5) في المعادلة (46-5) نحصل على العلاقة التالية:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H_{vap}}{RT^2} \qquad \text{..........(5-42)}$$

تطبق المعادلة (42-5) عند حدوث تغير قليل، فمن المناسب استع... المعادلة التالية:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{RT^2}{P \Delta H_{vap}} \qquad \text{..........(5-43)}$$

وبالامكان ترتيب المعادلة (43-5) لتصبح:

$$\frac{1}{dT} \times \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

أو أن

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad ....(5\text{-}44)$$

وبتكامل المعادلة (45-5) وبأفتراض أن ΔH_{vap} لا تعتمد على درجة الحرارة

$$\int d \ln P = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int T^{-2}\, dT \quad ....(5\text{-}45)$$

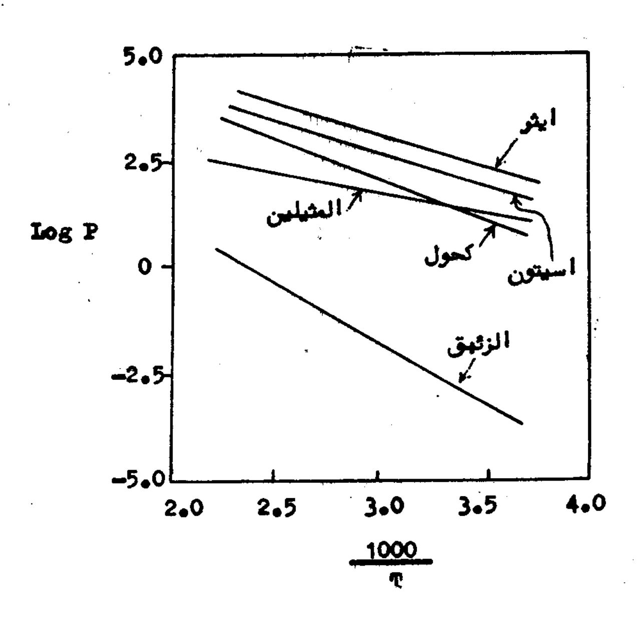
أو أن

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{vap}}{RT} + C \quad ....(5\text{-}46)$$

حيث C = ثابت التكامل ويمكن ان تكتب المعادلة (46-5) بالشكل الثاني:

$$\log P = \frac{\Delta H_{vap}}{2.3\, RT} + C \quad ....(5\text{-}47)$$

واستعمال العلاقة (47-5) لرسم log P مقابل 1/T سوف نحصل على خط مستقيم كما في الشكل (8-5) التالي:



وعند اخذ اللوغاريتم للاساس 10 فان ميل المنحني (لاي منحني) يساوي :

$$Slope = \frac{-\Delta H_{vap}}{2.3R} \qquad \text{.........(5-48)}$$

لذلك فان حرارة التبخير يمكن حسابها من المعادلة (5-48) كما يلي :

$\Delta H_{vap} = -(Slope)(2.303)(1.987\ Cal\ K^{-1})\ Mole^{-1})$ (سعرة لكل مول)

كما يمكن حساب حرارة التبخير او حرارة التسامي من تكامل المعادلة (5-52) بين الضغطين P_1 ، P_2 ودرجيتن للحرارة T_1 ، T_2 كما يلي :

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2}\, dT \qquad \text{.........(5-49)}$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \text{.........(5-50)}$$

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{2.303\ R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right) \qquad \text{.........(5-51)}$$

ويجب ملاحظة ان التعويض في المعادلة اعلاه ، يجب ان تكون وحدات P_2 ، P_1 متساوية وتكون وحدات الثابت R نفس وحدات ΔH_{vap}

10-5 تطبيقات وامثلة على معادلة كلاسيوس ـــ كلابيرون

يتم تطبيق معادلة كلاسيون ـــ كلابيرون على عدة عمليات فيزياوية منها انصهار المادة الصلبة وتساميها وغليان السوائل ، وتحويل اشكال المادة الصلبة بين درجتين حراريتين وسوف نتطرق الى هذه الظواهر بالتفصيل :

(أ) انصهار المواد الصلبة :

اذا فرضنا وجود مادة صلبة لها حجم مولي يساوي (V_s) بدرجة حرارة

(T) وعند تسخينها وانصهارها يصبح حجم هذه المادة المسالة (V_e) عند درجة انصهارها الثابتة فان معاملة كلابيرون سوف تكون كما يلي :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus.}}{T(V_L - V_s)}$$

تكون H موجبة دائماً لانصهار المادة الصلبة وان أشارة المقدار (dP/dT) تعتمد على قيمة ($V_l > V_s$) عندها تكون موجبة، وتصبح سالبة في حالة ($V_s > V_l$). وبذلك نستطيع تعيين الحرارة المولارية الكامنة للانصهار او تغير درجة انجماد الماء مع تغير الضغط (dT/dP).

مثال 8 :

ينصهر الرصاص بدرجة 325 مْ تحت ضغط جوي واحد. اوجد درجة الحرارة التي ينصهر فيها الرصاص عندما يكون الضغط المسلط (100 جو) علماً ان الحجم المولاري للرصاص الصلب والرصاص المنصهر $1.88x10^{-5}$ ^{3}متر/مول 1.944 ^{3}متر/مول على التوالي، وان H_{fus} تبلغ 22.38 جول/ مول.

الحل

من معادلة كلابيرون التالية :

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{fus.}}{T \Delta V}$$

$$\frac{99}{\Delta T} = \frac{22.38 \text{ J Mole}^{-1} \times 9.86288 \times 10^{-3} \text{ liter atm. J}^{-1}}{(598 \text{ K})\ (1.9439812 \times 10^{3} \text{ liter})}$$

$$\Delta T = 0.18987 \times 10^{-3}$$

الدرجة الحرارية التي ينصهر فيها الرصاص عندما يكون الضغط المتسلط 100 جو تساوي (598.158987) مط.

(ب) تسامي المواد الصلبة

في هذه الحالة يتم تحويل المواد الصلبة الى الحالة البخارية دون المرور بالحالة السائلة . وعندما يكون حجم البخار كبيراً جداً مقارنة بحجم المادة الصلبة التي يمكن اهمالها . وتستخدم بذلك المعادلة التالية :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\,V_v}{\Delta H_{sub.}} \qquad \text{..........(5-52)}$$

او تستخدم المعادلة التالية عند تغير الضغط وتغير درجة الحرارة :

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\,\Delta H_{sub.}}{2.303\ R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

ونورد المثال ادناه لتوضيح هذه الظاهرة .

مثال 9

ان ضغط بخار اليود الصلب هو 6333 نيوتن للمليتر المربع بدرجة 273 مط . جد ضغط بخار اليود عندما ترتفع درجة الحرارة الى 25 مْ علماً ان حرارة التسامي لليود هي 61970 جول لكل مول ؟

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2.303\ R} \left(\frac{T_2 - T_2}{T_1 T_2}\right)$$

$$\log \frac{6333}{P_1} = \frac{61970}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{298 - 273}{298 \times 273}\right)$$

$$P_1 = 41.3$$

(جـ) تبحير السوائل عند درجة غليانها

في هذه الحالة يكون التغير في الحجم واضحاً ، حيث ان حجم البخار الناتج اكبر بكثير من حجم السائل لنفس الكتلة من السائل ، او بعبارة اخرى فان (V_e V_v) وان V_v = حجم البخار الذي ينتج من عملية غليان السائل .

مثال 10

وجد ان الضغط البخاري لسائل البنزين يساوي 0.153×10^5 نيوتن/ متر مربع بدرجة حرارة 303 مط . واذا كانت حرارته تبخر سائل البنزين المولاري تساوي 34.2 كيلو جو/مول . جد الضغط البخاري لسائل البنزين عند درجة حرارة 333 مط .

الحل

يتم تطبيق معادلة كلاسيون ــ كلابيرون التالية :

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{2.303\ R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

$$\log \frac{P_2}{0.153 \times 10^5} = \frac{34200}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{333 - 303}{333 \times 303}\right)$$

$$P_2 = 0.520 \times 10^5$$ نيوتن / مترمربع

(د) التحول بين اشكال المواد الصلبة

هنالك بعض المواد التي يمكن تواجدها في الطبيعة باكثر من شكل واحد مثلاً ، الكاربون والكبريت والفسفور وكلوريد الامونيوم ، حيث يكون شكلان للكبريت هما الشكل المعيني والشكل الموشوري ، وتكون التحولات بين هذه الاشكال مصحوبة بتغير الحرارة . وتكون صغيرة جداً في اغلب الحالات مع ثبوت كثافة اشكال المادة الصلبة وتقارب حجومها المولارية .

مثال (11)

يتم تحول القصدير الرمادي الابيض بامتصاص 2226 جول لكل مول بدرجة 273 مط ، وضغط 10^5 نيوتن للمتر المربع . اذا كان الحجم المولاري للقصدير الابيض 2.052×10^{-5} متر مكعب لكل مول ويكون الحجم المولاري للقصدير

الرمادي 1.814×10^{-5} متر مكعب لكل مول . احسب درجة حرارة التحول عندما يصبح الضغط المسلط 2×10^{-6} نيوتن لكل متر مربع .

الحل

من معادلة كلابيرون :

$$dT = \frac{(dP)\, T\, (V_2 - V_1)}{\Delta H}$$

حيث V_2 = حجم القصدير الابيض

V_1 = حجم القصدير الرمادي

$$dT = \frac{(2 \times 10^{6} - 1 \times 10^{-5}) \times 273 \times (2.052 - 1.814) \times 10^{-5}}{2226}$$

$$dT = 0.56 = T_2 - T_1 = T_2 - 273$$

$$T_2 = 273.65$$

11-5 انتروبي التبخير « قاعدة تروتون »

Entropy of Vaporization «Trouton's Rule»

تكون انتروبيه تبخير كثير من السوائل عند درجة غليانها القياسية (درجة غليان السائل عندما يكون الضغط واحد جو) كمية ثابتة مساوية الى 21.0 سعرة تقريباً لكل درجة مول ، او 88.0 جول درجة . مول .

$$\Delta\delta_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \approx 21 \text{ (سعرة / درجة . مول) } \ldots\ldots\ (5\text{-}53)$$

$$\approx 88 \text{ (جول / درجة . مول) }$$

ان هذه القاعدة تسمى بقاعدة تروثون ولها فائدة واضحة في تعيين وايجاد حرارة تبخر السائل المولارية الذي له درجة غليان معلومة .

ان الثبوت النسبي لانتروبي التبخر من سائل لاخر يفسر عادة بواسطة فرضية بولتزمن التي تفسر زيادة الانتروبي بزيادة اللاانتظام في المجموعة كما ان التحول

من سائل الى حالة البخار تقود الى زيادة اللاانتظام ولهذا فان انتروبية التبخر عند النقطة الحرجة تساوي صفراً بسبب عدم التميز بين السائل وبخاره وان الانثالبية تساوي صفراً.

ان اغلب السوائل تسلك سلوكاً متشابهاً ليس فقط عند درجة حرارتها الحرجة ولكن عند كسور متساوية من درجة حرارتها الحرجة ايضاً. وقد تم ايجاد قيم لدرجة الغليان القياسية لسوائل عديدة وبالتقريب فانها تساوي كسوراً متساوية من درجة حرارتها الحرجة. ولاجل ذلك فان سوائل مختلفة يجب ان تكون لها نفس انتروبية التبخر عند درجة غليانها اخذين بنظر الاعتبار عدم حصول حالات تجمع او تفكك لجزيئات السائل خلال عملية التبخر.

اما بالنسبة الى سائل الماء والكحول والتي تكون اواصر هيدروجينية بين جزيئات السائل، فان انتروبي التبخير تكون اكبر من (21 سعرة/درجة. مول) كذلك فان H_2 و He واللذان يغليان بدرجة اعلى قليلاً من الصفر المطلق فتشذ كثيراً ايضاً عن هذه القاعدة. اما حامض الخليك وحامض الكاربوكسيل فلهما انتروبية اوطأ بسبب ان البخار يتكون من الثنائيات الجزيئية، ولا تزال بحاجة الى طاقة اضافية لكسر التآصر بين هاتين الجزيئتين الى جزيئات منفردة كما هو الحال في بقية الابخرة والغازات.

وعليه فان قاعدة تروثون تستعمل في حالة السوائل غير المستقطبة في عملية تعيين ضغطها البخاري عند درجة غليانها القياسية المعلومة.

مثال (12)

وجد ان درجة غليان سائل الهكسان n - Hexane تساوي 69 مْ، جد:

(أ) حرارة التبخير.

(ب) الضغط البخاري عند درجة 60 مْ.

الحل

$$\Delta H_{vap} \approx \Delta \delta_{vap} . T_b$$

$$\approx (21)\,(342)$$

$$\approx 7190$$

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2.303} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

$$\log \frac{760}{P_1} = \frac{7190}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{9}{333 \times 342}\right)$$

$P_1 = 571$ مليمتر زئبق

علماً انه وجد ان الضغط البخاري لسائل الهكسان المستخرج من القيم العملية يساوي 555.9 مليتمر زئبق .

اسئلة الفصل الخامس

1 ــ يتغير بخار مسائل الاسيتونترايل بمعدل 0.03 جو/درجة قرب درجة غليانه الاعتيادية المساوية الى 80 مْ . احسب حرارة تبخره .
(الجواب : 7.4 كيلو سعرة/مول)

2 ــ يبلغ تغير انتروبي انصهار مادة معينة (3 سعرة/درجة . معدل) وان درجة الانصهار تحت ضغط جوي واحد (6 مْ) . وتبلغ كثافات الصلب والسائل 0.90 و 0.85 غم/سم^3 على التوالي . احسب درجة الانصهار تحت ضغط 10^4 جو . (الجواب (4.9-) مْ) .

3 ــ ان ضغط غاز الايثانول هو 135.5 ملم عند 40 مْ و 542.5 ملم عند درجة حرارة 70 مْ :
(أ) احسب حرارة التبخير المولارية . (ب) احسب ضغط بخار الايثانول اذا كانت درجة الحرارة 25 مْ ؟ الجواب :
(أ) H = 9877 سعرة / مول . درجة
(ب) 221.2 ملم زئبق .

4 ــ احسب ثوابت فان ديرفالز للغاز الخاضع لهذه المعادلة اذا كانت درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج للغاز 31 مْ و 72.8 جو على التوالي ، علماً ان R = 0.082 لتر . جو/درجة . مول ؟

(الجواب) :

(أ) 3.606 لتر$^{-2}$ جول مول

(ب) 42.83 سم^3/مول

5 ــ برهن ان للغاز الخاضع لمعادلة فان ديرفالز $RTc/P_cV_c = 8/3$ حيث ان $R =$ ثابت الغاز و T_c ، P_c ، V_c درجة الحرارة الحرجة والضغط الحرج والحجم الحرج للغاز على التوالي ، الى اي مدى يخضع الغاز الحقيقي لمعادلة فان ديرفالز ؟

6 ــ يشغل مول واحد من غاز CO حجماً قدره 1.5 لتراً عند درجة حرارة 27 مْ اذا علمت ان قيم a و b تساوي (جول لتر^2 ــ $^{-2}$مول 1.05) و 0.04 لتر . مول على التوالي :

(أ) جد ضغط ذلك الغاز باستخدام معادلة فان ديرفال .

(ب) اذا كان ثابت فان ديرفالز (b) لغاز الاوكسجين = 0.0318 لتر مول$^{-1}$ ، احسب قطر جزيئة الاوكسجين ؟

(الجواب 2.934×10^{-8} سم)

7 ــ احسب الحجم الذي يشغله كيلو غرام واحد وزناً من غاز CO_2 بدرجة 100 مْ وضغط 50 جو باستعمال :

(أ) معادلة الغاز المثالي .

(ب) لائحة هيجن ــ واتسن ــ وبيجتر .

(الجواب) :

(أ) 13.9 لتر .

(ب) 12.2 لتر .

8 ــ وضع 1.234 غم من غاز مثالي في اناء مغلق حجمه 550 سم^3 وله ضغط 2.0 جو بدرجة حرارة 20 مْ . ماهو وزن الغاز في الاناء عندما يكون ضغط الغاز 0.8 جو بدرجة حرارة 5 مْ .

(الجواب 0.520 غم)

9 ــ وجد ان نسبة الحجم المولي لغاز الهيليوم تحت ضغط (100 جو) ودرجة حرارة الصفر المئوي يساوي 0.011075 الى الحجم المولي عند ضغط جوي واحد ودرجة حرارة الصفر المئوي . احسب قطر ذرة الهيليوم .

(الجواب 1.34×10^{-8} سم) .

10 ـــ اذا كان مقدار معامل الانضغاط للهواء يبلغ (1.0) عند درجة حرارة 273.15 مط وضغط جوي قدره (101325 نيوتن للمتر المربع) بينما تكون قيمته 1.3951 عند درجة حرارة 373.15 مط وضغط (10.1325 ميكانيوتن للمتر المربع) فاذا سخنت كمية من الهواء تشغل حجماً مقداره (10 لتر) في درجة حرارة 273.15 مط وضغطاً يبلغ 101325 نيوتن للمتر المربع)، ثم ضغطت هذه الكمية حتى اصبحت درجة حرارتها 373.15 كلفن، وضغطها (10.1325 ميكانيوتن للمتر المربع). احسب الحجم النهائي للهواء ثم قارنه بالقيمة المستخرجة من قوانين الغازات المثالية.

(الجواب) :

(أ) $V_2 = 0.1906$ لتر .

(ب) 0.1366 لتر .

11 ـــ ان ضغط بخار الاثيلين يتغير بتغير درجة الحرارة كما هو مبين في الجدول ادناه :

T مط	175	173	136	153
PNm^{-2}	139200	124900	93990	69060	34660

جد الحرارة الكامنة لتبخير الاثيلين بيانياً .

(الجواب 13439 جول لكل درجة لكل مول)

12 ـــ جد الضغط الذي يسلطه عمود من الزئبق ارتفاعه 76 سم بوحدات نيوتن لكل متر مربع، علماً ان التعجيل الارضي 9.80665 متر^2 ثا وان كثافة الزئبق 13.595 غم/سم^3 بدرجة الصفر المئوي ؟

(الجواب 101.325 نيوتن لكل متر مربع)

13 ـــ لغاز البروبين القيم التالية لضغطه البخاري :

T مط	150	200	250	300
P تور	382	198	2074	10040

جد من النتائج (أ) حرارة تبخره (ب) الضغط البخاري بدرجة 225 كلفن وبواسطة الرسم البياني ؟

(الجواب)

(أ) 4670 سعرة/مول .

(ب) 741 تور .

14 ــ وجد ان حرارة تبخر سائل الايثر 88.39 سعرة لكل غرام عند درجة غليان السائل بدرجة 34.5مْ (أ) احسب معدل تغير الضغط البخاري مع تغير درجة الحرارة dP/dT عند درجة غليان الايثر . (ب) جد درجة غليان سائل الايثر عند ضغط 750 تور . (جـ) جد الضغط البخاري للسائل بدرجة حرارة 36.0 مْ ؟

(الجواب)

(أ) 26.5 تور / كلفن

(ب) 34.1 مْ

(جـ) 800 تور

الفصل السادس

السوائل LIOUIDS

1.6 المقدمة

من المعلوم ان السوائل تختلف عن الغازات من حيث طبيعة القوى بين الجزيئات ومتوسط المسار الحر ، حيث ان قوى التماسك بين جزيئات السائل كبيرة جداً مقارنة بالغاز . كما ان قوى الجذب هذه تفوق الطاقة الحركية للجزيئات فلا تستطيع هذه الجزيئات ان تنفصل عن بعضها كثيراً الا اذا اعطيت طاقة اضافية تكفي للتغلب على عامل الجذب بينها ، وغالباً ماتكون هذه الطاقة ، طاقة حرارية تساعد على هروب الجزيئات من سطح السائل وحدوث تبخر السائل .

وبسبب قوى الجذب الكبيرة بين جزيئات السائل ، فأنه يأخذ شكل الاناء الذي يحل فيه ، ولا يكون للضغط الخارجي تأثير واضح على حجم السائل مقارنة بتأثير الضغط على حجم الغاز ، ولذلك يمكن القول ان انتظام الذرات بسبب قوى جذب الجزيئات فيما بينها في الحالة السائلة يمثل حالة وسطى مقارنة بانتظام الذرات او الجزيئات في الحالة الغازية والصلبة .

للسوائل خاصية ثبوت الحجم بغض النظر عن شكل الاناء الذي يوضع فيه ، وبعكس ماهو عليه في الغازات ، كذلك تتصف باللزوجة وهذه الصفة تعتبر مقياساً للقوى العاملة التي تقاوم الجريان ، الذي يحصل تحت وطأة الاجهاد الذي يسلط عليه ويحدث الجريان في السوائل بتحرك طبقة من السائل الى طبقة اخرى . كما للسوائل خاصية النفوذ والانتشار ، وتشابه الى حد ما مايحدث في حالة انتشار الغازات ، حيث ان وضع قطره من الحبر في سائل يؤدي الى انتشاره في جميع ارجاء السائل ، ولتعليل ذلك نقول ان جزيئات السائل تمتلك كمية من الطاقة الحركية التي تساعدها على التحرك والاصطدام مع جزيئات السائل الاخرى .

كما ان جزيئات السائل القريبة من السطح، تستطيع الهروب من سطحه وتبخرها بصورة أسهل مما هو عليه في جزيئات السائل الاخرى، وهذا يؤدي الى تكوين ضغط ضغط لبخار السائل الذي يكون في حالة توازن مع السائل عند ثبوت درجة الحرارة. ولها ايضاً خاصية الانجذاب أو النفور من جدار الاناءة وهذا يفسر حدوث الخاصية الشعرية.

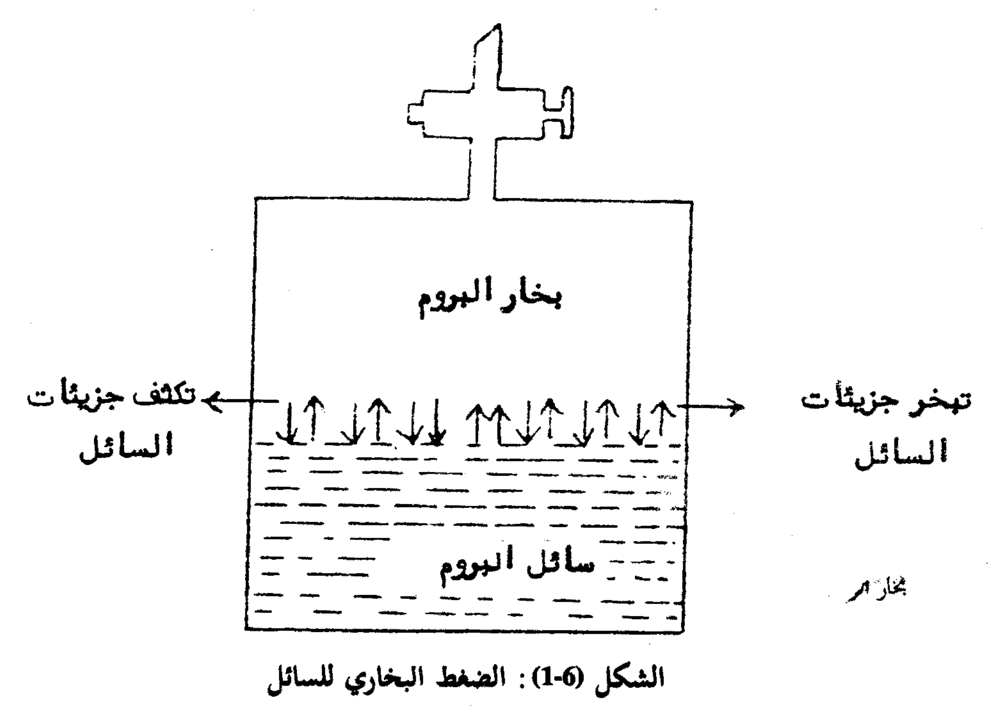
2-6 الضغط البخاري للسوائل Vapour Perssure of Liquids

اذا وضع سائل في اناء فسوف يتم تبخر جزء منه، وتستمر العملية حتى تحصل حالة توازن بين الجزيئات المتبخرة من سطح السائل والجزيئات المتكثفة اليه. وتحدث جزيئات الطور البخاري ضغطاً البخاري للسائل.

تفسر ظاهرة وجود ضغط بخاري للسائل وفق النظرية الحركية الجزيئية للغازات، التي تفترض ان جزيئات السائل في حالة حركة مستمرة، وتتحرك بسرع مختلفة تشبه نسبياً حالة حركة جزيئات الطور الغازي. فبعض جزيئات السائل تمتلك طاقة حركية عالية بسبب اصطداماتها مع الجزيئات الاخرى فتستطيع التغلب على قوى جذب جزيئات السائل الاخرى المجاورة لها والهروب من سطح السائل لتسهم مع الجزيئات الاخرى في تكوين الضغط البخاري للسائل. وبما ان بعض الجزيئات المتبخرة الاخرى في تكوين الضغط البخاري للسائل. وبما ان بعض الجزيئات المتبخرة اثناء حركتها العالية ترتطم بسطح السائل وتعود اليه، وبذلك تحصل عملية التبخير والتكثيف حتى حصول حالة الاتزان، وبطبيعة الحال فأن حالة الاتزان لاتحصل مالم يتم تثبيت درجة حرارة السائل. على سبيل المثال ان الضغط البخاري للماء بدرجة 25 مْ يساوي 23.76 ملم ويصبح 760 ملم عند درجة غليانه في 100.15 مْ.

يعتمد الضغط البخار للسائل على عدة عوامل منها مايتعلق بطبيعة السائل وقوى الجذب بين جزيئاته، كذلك درجة الحرارة والضغط الاعتيادي، ومساحة سطح السائل. تكون عملية التبخر ماصة للحرارة (Endothermic)) وتسهم الحرارة التي تعطى للسائل في زيادة الطاقة الحركية للجزيئات مؤدي الى

تبخرها، وتحصل هذه نتيجة تغلب الطاقة الحركية للجزيئة على القوة التي تربطها بالسائل. ويوضح الرسم ادناه (6-1) ضغط بخار سائل البروم بالجزء العلوي يمثل بخار البروم.



الشكل (6-1) : الضغط البخاري للسائل

عند وضع كمية من سائل البروم في اناء محكم السد تهرب بعض جزيئات البروم من سطح السائل لتكون بخاراً بني اللون سرعان ماينتشر في الحيز العلوي من الاناء مشكلاً ضغطاً هو الضغط البخاري لسائل البروم.

3-6 طرق تعيين ضغط بخار السائل

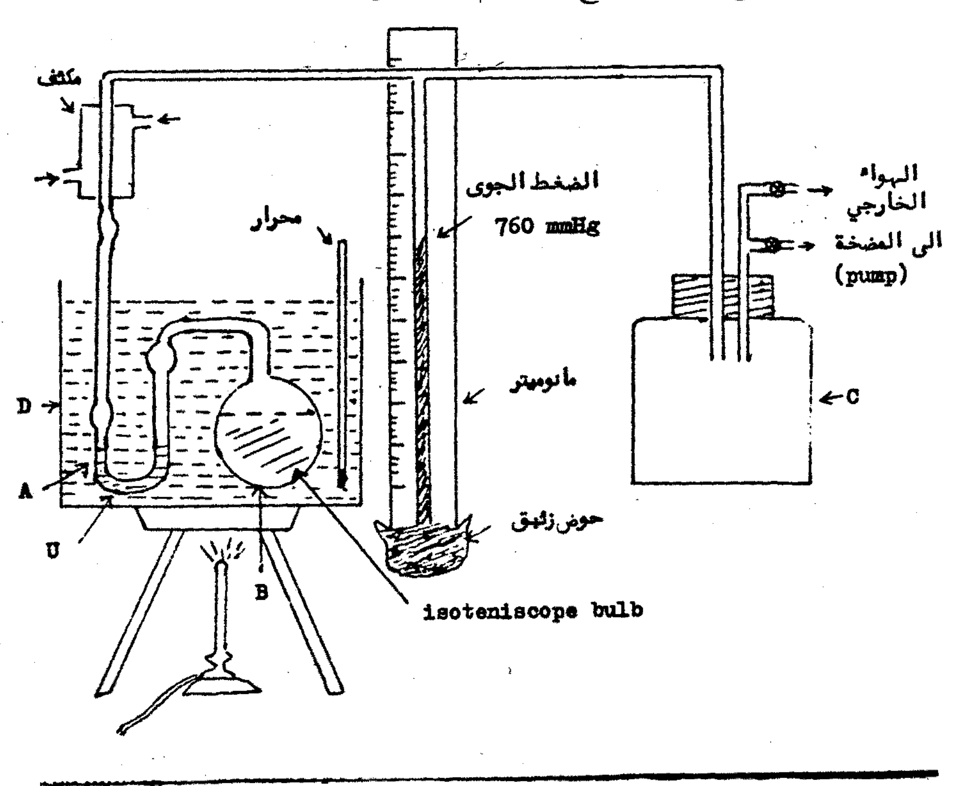
توجد ثلاثة انواع من طرق حساب ضغط بخار السائل وسوف نورد مثالاً واحداً لكل من الطرق الثلاث وكما يلي :

1 ــ الطرق الستاتيكية Static Method

من أنواع هذه الطريقة، (أ) الطريقة البارومترية، (ب) طريقة مقياس ضغط البخار للسوائل. وسنتطرق الى شرح الطريقة الثانية فقط.

4-6 طريقة قياس ضغط البخار للسائل

استنبطت هذه الطريقة من قبل العالمين سميث ومينزيز (Smith & Menzres) عام 1910 م، وسمي الجهاز الذي استخدم في القياس بجهاز قياس ضغط بخار السائل وكما هو موضح في الرسم (الشكل 6-2).



الشكل (6-2) : طريقة قياس ضغط بخار السوائل

لاجل قياس الضغط البخاري لسائل ما، يتم ملء بصلة الجهاز الى منتصفها بالسائل، حيث تكون مرتبطة بأنبوب على شكل حرف U وكما هو موضح بالشكل (6-2). ويحتوي هذا الانبوب على السائل المستخدم بحيث ان مستوى سطح السائل في الانبوبة U يصل الى نصف ذراعها.

يتم ربط الجهاز الى مانوميتر ودورق كبير منظم C، حيث يعمل هذا الدورق على تقليل تقلبات الضغط الى أقل مايمكن بمساعدة حجمها الكبير. كما ويستعمل حمام مائي لغمر القنينة والانبوب U لغرض خفضها تحت درجة حرارة ثابتة يمكن التعرف عليها بواسطة المحرار المغمور في ماء الحمام.

يفرغ الجهاز بواسطة ربطه الى مفرغة ماصة وحتى يبدأ السائل في بصلة الجهاز بالغليان، حيث يطرد جميع الهواء من A الى B. يتم بعد ذلك غلق مفرغة الهواء الماصة، ثم ربط القنينة المنظمة الى الهواء وحتى يتم دخول الهواء الى اجزاء الجهاز لكي يتساوى مستوى سطح السائل في ذراعي الانبوبة التي على شكل الحرف U، وبذلك يصبح الضغط في هذه الانبوبة نفس الضغط في القنينة المنظمة، ويساوي الفرق بين الضغط في الباروميتر والارتفاع بعمود الزئبق في المانوميتر. وبنفس الطريقة يمكن قياس بخار السائل مع تغير درجات الحرارة، وذلك من رفع درجة حرارة الحمام المائي.

تتميز هذه الطريقة بدقة عالية اذا ماقورنت نتائجها مع الطريقة البارومترية.

2 ــ الطريقة الدينمية الحرارية Thermodynamic Method

تستخدم هذه الطريقة لقياس ضغط بخار السائل، بوضعه في جهاز الغليان، وتسخين السائل حتى غليانه تحت ضغط خارجي ثابت هو الضغط الجوي الاعتيادي. ونلاحظ درجة غليان السائل بواسطة المحرار لمنع حصول حالة التسخين الفائق للسائل (Supper heating) ولما كانت درجة غليان السائل تعرف بدرجة الحرارة التي عندها يصبح ضغط بخار السائل مساوياً الى الضغط الجوي (760 ملم زئبق) الخارجي، ولما كان الضغط الخارجي معلوماً فيتم ايجاد ضغط بخار السائل.

3 ـــ طريقة تشبع الغاز The Gas Saturation Method

تتضمن هذه الطريقة امرار غاز خامل مثل غاز الهليوم او غاز النتروجين وحتى احياناً الهواء الجاف على شكل فقاعات خلال السائل عند درجة حرارة ثابتة وحتى الاشباع ببخار السائل. يتم بعد ذلك امتصاص البخار أو تكثيفه بطرق معينة، او يحلل البخار المكثف. ولما كان الضغط الكلي للغاز المشبع ببخار السائل هو ضغط البخار + ضغط الغاز الخامل = P، وان n_1 = عدد مولات بخار السائل و n_2 = عدد مولات الغاز الخامل.

لذا يكون P_t الضغط الكلي ويساوي ضغط الغاز + ضغط البخار «S2» P_t وبذلك يكون الضغط الجزئي لبخار السائل (P) حسب المعادلة ادناه.

$$P = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P_t \qquad \text{..........(6-1)}$$

يتم ايجاد (n_1) عدد مولات بخار السائل بواسطة W_1/M_1 حيث W_1 وزن البخار للسائل الذي وزنه الجزئي M_1

اما عدد مولات الغاز (n_2) فيمكن تعيينه من المعادلة:

$$(P_t)\ V = n_2\ RT$$

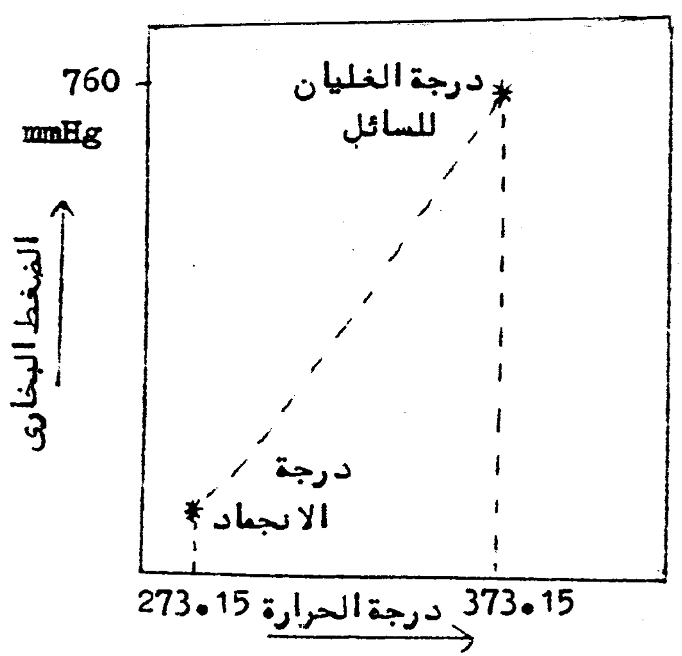
V_2 = حجم الغاز المشغول من قبل (n_2) من عدد المولات عند درجة الحرارة T.

وبعد معرفة كل من n_1، n_2 والضغط الكلي للمزيج (P_t)، يمكن حساب الضغط البخارب للسائل، والنتائج التي تحصل بهذه الطريقة لها دقة عالية.

5-6 العوامل التي يعتمد عليها ضغط بخار السائل

من العوامل التي يعتمد عليها ضغط بخار السائل هو تغير درجة الحرارة، حيث نلاحظ زيادة الضغط البخاري عند ارتفاع درجة حرارة السائل، وهذه الزيادة تعود الى زيادة الطاقة الحركية للجزيئات التي بدورها تستطيع من الافلات والتحول الى

بخار السائل، وتستمر هذه الزيادة في ضغط البخار حتى يصبح ضغط البخار مساوياً للضغط الجوي الخارجي، كما في الشكل أدناه:



الشكل (6-3): تغير ضغط بخار سائل الماء مع درجة الحرارة.

كما ان طبيعة السائل بما فيها طبيعة الجزيئات ونوع ارتباط هذه الجزيئات في حيز السائل لها دورها في التأثير على ضغط بخار السائل، حيث توجد قوى تجاذب بين الجزيئات. وهذه تعتمد على الأشكال الفراغية والهندسية للجزيئات كما ان لها اثراً على قوى الترابط بين الجزيئات لها علاقة مع قطبية الجزيئة أو عزم ثنائي القطب، وغالباً ماتوصف بقوى فان ديرفال الجزيئية وعلى سبيل المثال، عند مقارنة ضغط بخار الماء وضغط بخار رابع كلوريد الكاربون، نلاحظ ان الشكل الهندسي لجزيئة الماء بزاوية قدرها 104° بين H - O - H بينما جزيئة رابع كلوريد الكاربون ذات شكل مجسم رباعي الوجوه، وعلى هذه الصورة تكون جزيئة الماء مستقطبة. أما جزيئة رابع كلوريد الكاربون فتكون غير مستقطبة لان عزم ثنائي القطب في الاواصر C-Cl الاربع يلغي بعضه بعضاً، ونتيجة لذلك ان القوى التي تربط بين جزيئات الماء هي نوع

التجاذب بين عزوم ثنائي القطب والقوى بين جزيئات رابع كلوريد الكاربون هي قوى فان ديرفال بدرجة رئيسية وعلى هذا الاساس يغلي الماء بدرجة 100°C ويغلي سائل رابع كلوريد الكاربون بدرجة 80° ويغلي سائل رابع كلوريد الكاربون بدرجة .

كما يعتمد الضغط البخاري للسائل على حجم الجزيئة وكتلتها والرسم ادناه يمثل تباين تغير ضغط بخار السائل بدرجة الحرارة لعدد من السوائل ذات الكثافات والاوزان الجزيئية المختلفة أيضاً .

ولكن رسم علاقة لوغاريتم ضغط بخار السائل مع درجة الحرارة يعطي خطاً مستقيماً استناداً الى معادلة كلابيرون التالية :

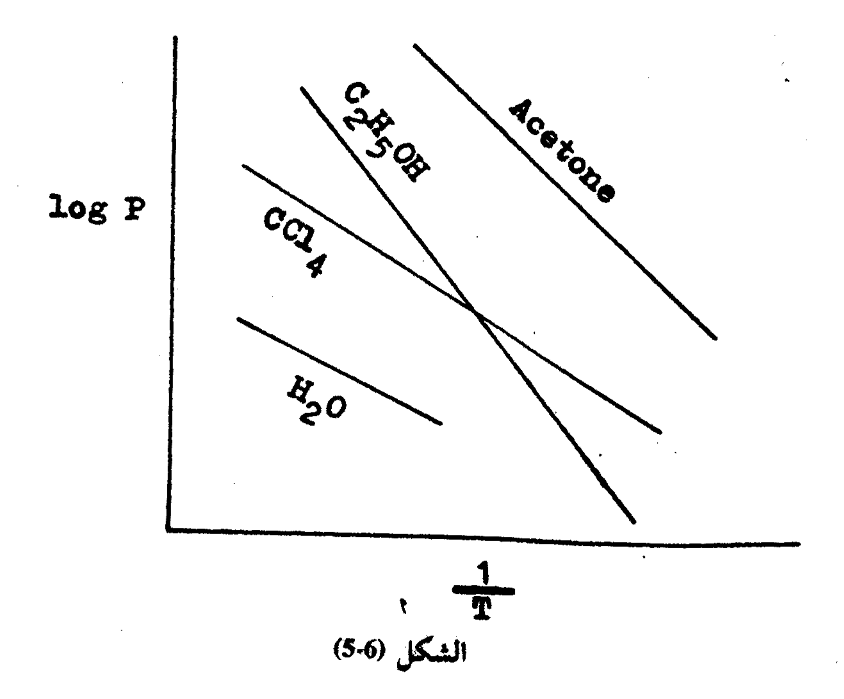
$$\log P = \frac{-A}{T} + B \qquad \text{..........(6-2)}$$

حيث A يعطي بالعلاقة

$$A = \frac{1}{2.303}\,\Delta H_{vap}$$

الشكل (6-4) : علاقة ضغط بخار السائل مع درجة الحرارة

يفترض ان A و B كميتان ثابتتان وتعتمدان على طبيعة السائل



الشكل (5-6)

6-6 نظرية السوائل Theory of Liquids

هنالك نظريتان رئيسيتان لتركيب السوائل، النظرية الاولى ترى ان السائل فلز ناقص. ومما يؤيد هذه النظرية انه عند الدرجة الحرجة للغاز، لايمكن التمييز بين حالة السائل وحالة الغاز، لذا سميت بالحالة المائعة للمادة.

أما النظرية الثانية فترى ان تركيب السائل يشبه البلورة باستثناء تلك التي تكون مرتبة جيداً في السائل وعلى مدى خمسة أو ستة اقطار جزيئية وهذا يؤدي في احوال كثيرة الى ترتيب قصير المدى واضطراب طويل المدى.

ان النظرية الثانية أكثر قبولاً ذلك لان اقتراب البلورة من نقطة انصهارها، تكون كثافة البلورة قريبة جداً من كثافة سائلها. وهذا الاختلاف ناتج بسبب الحركات الحرارية للجزيئات.

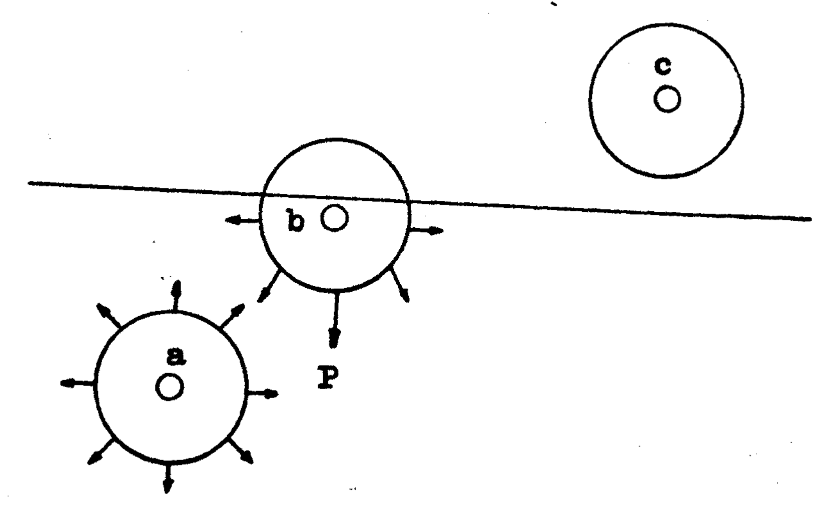
يمكن الوصول مباشرة الى خواص الحالة السائلة من دراسة مبادىء القوى الجزيئية الداخلية والميكانيك الاحصائي. وهذا ماسوف نتناوله في شرحنا لموضوع تركيب السوائل والقوى الداخلية.

7-6 تركيب السوائل والقوى الداخلية

تخضع الجزيئات في السائل الى قوى عديدة تختلف فيما بينها تبعاً لموقعها على سطح السائل او داخله، وتدعى محصلة هذه القوى بالقوى الداخلية للسوائل.

ولغرض شرح طبيعة هذه القوى، نتصور وجود جزيئة (a) داخل السائل وجزيئة ثانية (b) على سطح السائل وجزيئة ثالثة في الحالة البخارية (c) كما في الشكل (6-6).

لنرسم حول هذه الجزيئات دائرة نصف قطرها يساوي نصف قطر دائرة التأثير المتبادل بين هذه الجزيئة والجزيئات المجاورة الاخرى من السائل.



الشكل (6-6) توزيع القوى الداخلية لجزيئات السائل

نرى من الرسم اعلاه ان تأثير القوى الجزيئية (a) موزع بانتظام في جميع الاتجاهات، وبذلك تصبح محصلة هذه القوى صفر، لذلك تكون نسبياً في حالة

سكون شبه مطلق، وعلى العكس، فبالنسبة الى جزيئة (b)، التي تقع على سطح السائل، فان محصلة القوى عليها لاتساوي صفراً. لذلك تخضع هذه الجزيئة لمحصلة قوة كلية (P) تجذبها الى داخل السائل. بصورة عامة تخضع جزيئات سطح السائل لمثل هذه القوى وبذلك تشكل غشاءاً سطحياً ينجذب نحو داخل السائل. أما الجزيئة (C) فأنها بعيدة عن سطح السائل وتخضع عملياً لطاقتها الحركية فقط بدون تأثيرها بجزيئات السائل الاخرى، وتكتسب الجزيئة (C) هذه الطاقة بعد تبخرها. أما الطاقة الحرارية المستهلكة فتدعى بحرارة التبخر Heat of Vaporization.

هنالك نوعان من القوى التي تعمل على الجزيئات في السائل، قوى التجاذب Attraction وقوى التنافر Repulsion بين الجزيئات تعود الى طبيعة التأثير المتبادل فيما بينها. وتتغير هذه القوى تبعاً للمسافة التي تفصل بين الجزيئات في السائل. أما سبب حدوث قوى التجاذب بين الجزيئات فيعود الى أربعة عوامل هي:

1 ــ التجاذب بين ثنائيات الاقطاب Dipole Dipole Attraction.
2 ــ عامل الحث Inductive effect.
3 ــ الاصرة الهيدروجينية Hydrogen bond.
4 ــ قوى لوندن London forces.

وتعمل هذه العوامل الاربعة على حدوث التجاذب بين الجزيئات نتيجة حدوث استقطاب في الجزيئة وتركيز الشحنة السابقة. وينشأ عزم ثنائي القطب نتيجة وجود الشحنتين المختلفتين على طرفي الجزيئة والتي تفصلهما مسافة معلومة.

لذلك فان جزيئات المادة السائلة ليست سوى ثنائيات اقطاب عديدة متجاورة عزم كل منهما ثابت في الحالة الغازية. وبما ان كل من ثنائيات الاقطاب هذه يقع في حقل قوى ثنائيات الاقطاب الاخرى فانه تتولد داخل السائل شبكة تجاذبية يؤثر فيها كل ثنائي قطب ويتأثر بها.

بالاضافة الى حدوث عزم ثنائي القطب الذي يتولد في الجزيئة ذات التوزيع الشحني غير المتناظر، هنالك احتمالية حدوث تشوه في توزيع الالكترونات داخلها

نتيجة وقوعها في الحقل الكهربائي للجزيئات الاخرى وهذا التشوه يؤدي الى نشوء عزم ثنائي القطب الحثي يؤثر على الكترونات الجزيئة المجاورة مستقطباً اياها ومشوهاً توزيعها، مما يزيد من شدة التأثير التجاذبي بين الجزيئتين المتجاورتين .

أما قوى لوندن (London forces) فتنشأ كنتيجة لحدوث انحراف في التوزيع المنتظم للشحنات في الذرة الواحدة، فاذا انحرفت النواة قليلاً عن مركز الذرة ادى ذلك الى تجمع الشحنات في جهة على حساب نشوء فراغ في الجهة الاخرى، وهذا يؤدي الى ظهور ثنائي قطب داخل الذرة، وعندما تقترب ذرة ثانية من الاولى يظهر فيها ثنائي قطب حثي نتيجة المفعول الحثي للذرة الاولى فتتولد جزيئة ذات عزم ثنائي القطب الضعيف، لكنه قادر على تحريض الجزيئات لمجاورة الاخرى . ويظهر مثل هذا التشوه واضحاً في الذرات المكونة للجزيئات الثنائية الذرة مثل (N_2, H_2) . ان ثنائي القطب الحثي المتولد بهذه الطريقة غير قادر على توجيه حركة احدى الذرات بالنسبة للذرة الاخرى في الجزيئات ثنائية الذرة كما هو الامر في الجزيئات ذات ثنائيات الاقطاب الثابتة .

أما قوى الاصرة الهيدروجينية (Hydrogen boond) فتنشأ من التجاذب الكهربائي بين الجزء الموجب للهيدروجين كما في جزيئة الماء والجزء السالب من الجزيئة الموجودة داخل المحلول، وتختلف الاصرة الهيدروجينية اختلافا كلياً من حيث الطبيعة والطاقة عن الاواصر الاخرى . في جزيئة الماء (H_2O) ترتبط ذرة الاوكسجين باصرتين مشتركتين طول كل واحد منها (1A°) مع ذرتي هيدروجين، بينما ترتبط ذرة الاوكسجين باصرة هيدروجينية طولها (1.8 A°) عند ارتباط جزيئات الماء بعضها مع بعض وهذه الروابط الهيدروجينية تعمل بالاشتراك مع القوى الاخرى على ربط جزيئات السوائل بعضها مع البعض ايضاً أقوى مما هو في الغازات .

8-6 الحجم الحر للسوائل

وضع العالم ايرنك (Eyring) نموذجاً لتركيب السوائل ذلك باعتماد الحجم الحر للسائل المتمثل بحجم الفراغات التي تفصل جزيئات السائل عن بعضها . ويتيح هذا الفراغ للجزيئات مجالاً لحركتها لذلك اطلق عليه الحجم الحر . عند درجة الحرارة

المضغوط في الظروف الاعتيادية، فان هذا الحجم يمثل 3% من الحجم الاصلي للسائل. ويمكن التحسس بوجود هذه الفراغات في هيكل السائل من خلال قياسات انضغاذية السوائل عند تسليط ضغط يتراوح بين 1-1000 ضغط جوي. ومن خلال الدراسات التي قام بها العالم بريجمان (Bridgmann) على قابلية انضغاط السوائل (B) والتي تتناقص مع ازدياد الضغط المسلط على السائل، وجد ان قيمة (B) تصبح صغيرة جداً عندما يصبح التقلص بالحجم حوالي 3% وعليه يمكن التعبير عن المقدار الذي يتقلص فيه حجم السائل.

عند رفع درجة حرارة السائل فان تركيز الجزيئات في الحالة البخارية يرتفع وان عدد الفراغات المتواجدة بين الجزيئات المكونة للسائل تزداد وتتوسع. وعند ازدياد كثافة البخار فان كثافة جزيئات السائل تنخفض وتزداد هذه العلاقة بزيادة درجة الحرارة حتى تتساوى كثافة البخار مع كثافة السائل عند الدرجة الحرجة للسائل.

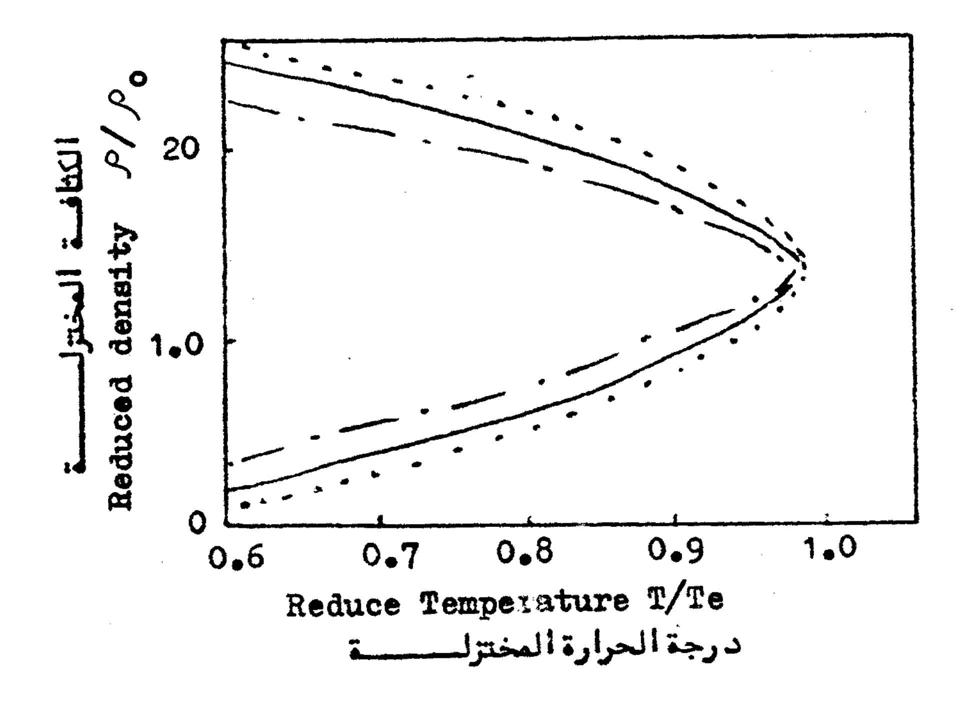
ان معدل كثافة السائل وبخاره P_{av} في حالة التعادل يجب ان تبقى ثابتة، بثبوت درجة حرارة السائل، ويزداد معدل الكثافة بزيادة درجة الحرارة وفق العلاقة التالية:

$$P_{av} = P_o - aT \qquad \text{..........(6-3)}$$

حيث ان Po و a يمثلان كميتين ثابتتين واطلق على العلاقة أعلاه بقانون (Law or rectilinear diameters) قانون استقامة الاقطار.

ويمثل الرسم التالي الكثافة المختزلة مقابل درجة الحرارة المختزلة للهيليوم والاركون، والايثر ولكي يتم مد الرسم البياني الى نفس القياس كما هو مبين في الشكل (7-6):

اما عن كيفية توزيع الحجم الحر في السائل، فقد اقترح العالم ايرنك أن التوزيع الاكثر احتمالاً هو ان يكون على شكل فراغات (Vacancies) بقدر حجم جزيئات السائل تتوزع داخل حيز السائل، وان الجزيئة ترتب وضعها بحيث انها تحمل بعض خصائص الحالة الغازية، بذلك فأن وجود هذه الفراغات يعطي قيمة عالية لانتروبية السائل.



الشكل (6-7) : يمثل قانون rectilinear diameters

6-9 السعة الحرارية للسوائل Heat Capacity of Liquids

يعبر عن السعة الحرارية، بمقدار الحرارة اللازمة لرفع حرارة منضومة مقداراً معيناً، وتعتبر من المقادير الدينمية الحرارية المهمة في دراسة خواص السائل الفيزيائية. يتم قياس سعة السائل الحرارية في اجهزة الضغط الثابت، ويرمز لها (C_p). أما قيم السعة الحرارية عند الحجم الثابت فتكون (C_v). فليس من السهل الوصول الى قيمتها من الناحية الجزيئية بسبب احتواء هذه القيم على الطاقة المستخدمة في التغلب على التجاذب الجزيئي خلال عملية التمدد الحاصلة من ارتفاع درجة حرارة السائل. ولربط علاقة C_p مع علاقة C_v نورد المعادلة التالية :

$$[C_p - C_v] = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{..........(6-4)}$$

واستناداً الى علاقة القانون الاول والثاني للدينمية الحرارية :

$$dU = dq - dw = TdS - PdV \quad \text{..........(6-5)}$$

أو ان

$$dH = TdS + Vdp \quad \text{..........(6-6)}$$

بقسمة المعادلة اعلاه على dp بثبوت درجة الحراره

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad \text{..........(6-7)}$$

لكن

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{..........(6-8)}$$

وبتعويض العلاقة (6-8) بالعلاقة (6-7) نحصل على المعادلة التالية :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad \text{..........(6-9)}$$

وبما ان $H = U + PV$ فأن تفاضل الطرف الايسر لهذه العلاقة ينتج المعادلة التالية :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V \quad \text{..........(6-10)}$$

ومن المعادلتين (6-9) و (6-10) نحصل على العلاقة التالية :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P \quad \text{..........(6-11)}$$

ومن كتابة التفاضل للعلاقة $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ بالشكل التالي .

$$[P + (\frac{\partial U}{\partial U})_T] = - T (\frac{\partial V}{\partial T})_p / (\frac{\partial V}{\partial P})_T \qquad \text{..........(6-12)}$$

وعند تعويض $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ من المعادلة اعلاه في المعادلة (6-11) نحصل على المعادلة التالية :

$$[P + (\frac{\partial U}{\partial U})_T] = - T (\frac{\partial V}{\partial T})_p / (\frac{\partial V}{\partial P})_T$$

ومن تعويض المعادلة اعلاه في المعادلة (6-4) نحصل على المعادلة ادناه :

$$(C_p - C_v) = - T \frac{(\partial V / \partial T)^2}{(\partial V/\partial P)_T} \qquad \text{..........(6-13)}$$

واذا اعتبرنا المقدار α يساوي

$$\alpha = \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_P$$

والمقدار β يساوي

$$\beta = - \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial P})_T$$

حيث ان المقدار α يعبر عن معامل التمدد الحراري ، والمقدار β يعبر عن الانضغاط في درجة حرارة ثابتة (Isothermal Compressibility) ومن تعويض قيمتي α و β في المعادلة (6-13) نحصل على العلاقة ادناه :

$$(C_p - C_v) = \frac{\alpha^2 VT}{\beta} \qquad \text{..........(6-14)}$$

يبين الجدول (1-6) قيم α و β لبعض السوائل مع قيم السعة الحرارية عند ثبوت الضغط والحجم.

Liquids	C_p JK^{-1} $Mole^{-1}$	C_v JK^{-1} $Mole^{-1}$	C_p-C_v JK^{-1} $Mole^{-1}$	V m^3	$\alpha \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P$	$\beta=-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T$
H_2O	75.5	74.9	0.63	18×10^{-6}	2.35×10^{-4}	46×10^{-11}
Hg	27.8	23.6	4.25	14.6	1.81	3.4
CS_2	75.7	47.1	28.6	60	12.4	96
CCl_4	131.7	89.5	42.2	97	12.5	107
C_6H_6	134.3	91.6	42.7	89	12.5	97
$CHCl_3$	116.3	72.8	43.5	80	13.3	97

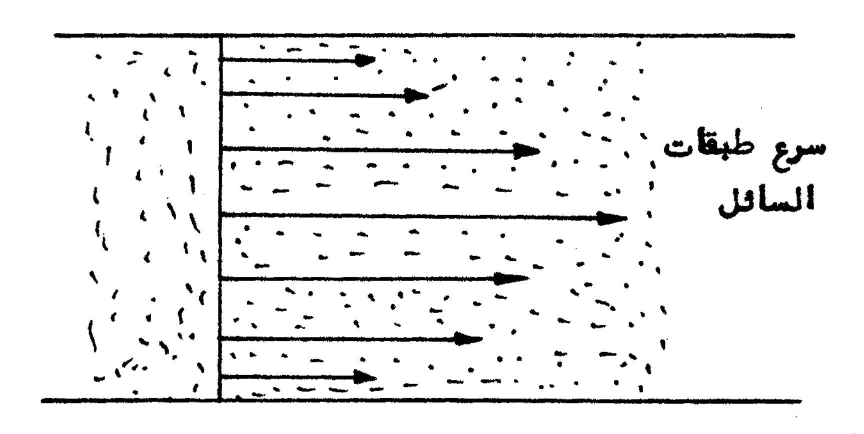
من القيم المعطاة في الجدول (6-1) للسعات الحرارية، وبالرغم من ان تمدد السوائل مقارنة بتمدد الغازات، وان الشغل المنجز من هذا التمدد في السوائل صغيرة جداً، فأن الفرق (C_p-C_v) يكون واضحاً في السوائل وكما هو مبين في الجدول اعلاه.

ان قيم C_v المعطاة في الجدول اكثر واقعية خاصة اذا مالاحظنا ان قيم C_v للزئبق تقارب القيمة (3R). ان ابسط تفسير لهذه النتيجة هو اعتبار ذرة الزئبق تمتلك ثلاث درجات حرية اهتزازية، تساهم كل منها بمقدار R/2 فيما لو كانت ذرات الزئبق متآصرة بصورة طفيفة مع بعضها البعض، لان (C_v) للزئبق تساوي (3R) نظرياً أو 23.6 جول / درجة. مول تجريبياً، وبما ان الحجم المولي للزئبق 14.8 شم ^{3} ومعامل تمدده الحراري $0.181x10^{-3}$ لكل درجة وانضغاطيته الايسوثرمية = $0.34x10^{-11}$ سم ^{3} / داين، فان سعة الزئبق الحرارية C_v المحسوبة وفق هذه القيم من معادلة (6-14) عند درجة حرارة 25 مْ تساوي 27.25 جول / درجة. مول.

10-6 لزوجة السوائل Viscosity of Liquids

تبدي المواد السائلة مقاومة لجريانها نتيجة قوى التجاذب بين جزيئاتها وتدعى مثل هذه المقاومة للجريان باللزوجة. وبصورة عامة، ان لزوجة الغازات أقل بكثير من لزوجة السوائل، كما ان لزوجة السوائل أقل بكثير من لزوجة المواد الصلبة.

ولتفسير ظاهرة اللزوجة في السوائل، يمكن ان نتصور ان السائل يجري بشكل حر تحت تأثير قوة دافعة يقع مركزها في احدى طبقات السائل، وبما ان الجزيئات تنتقل بحركة عشوائية بين طبقات السائل، فان انتقال جزيئة من الطبقة السريعة الى الطبقة البطيئة حركياً، تزيد من طاقتها الحركية. كما ان انتقال بعض جزيئات السائل من الطبقة البطيئة نتيجة حركتها العشوائية الى الطبقة المركزية السريعة، تعمل على تقليل حركتها، وبذلك نستنتج ان من خلال هذه الانتقالات للجزيئات بين طبقات السائل المتباينة السرع الى ظهور قوى حركية مسرعة للطبقات البطيئة وظهور قوى حركية مبطئة لسرع الطبقات السريعة:



الشكل (6-8) : سرعة جريان طبقات السائل.

من الشكل (6-8) نلاحظ ازدياد سرعة طبقات السائل التي في مركز الانبوب مقارنة بالطبقات التي تليها بسبب قلة مقاومة هذه الطبقة خلال حركتها.

تتناسب قوة الممانعة او الاحتكاك (F) بين طبقتي السائل تناسباً طردياً مع عدد الجزيئات المنتقلة بين الطبقتين المتجاورتين أي مع مساحة مقطع التماس بين الطبقتين المتجاورتين (S) ومع تدرج السرعة الأصلية للطبقة المركزية (Velocity Gradent) (dV/dx) اذا اعتبرنا (x) يقابل المسافة بين الطبقتين فان :

$$f \ \alpha \ S \frac{dV}{dx} \qquad \text{..........(6-15)}$$

$$f = \eta \ S \left(\frac{dv}{dx}\right) \qquad \text{..........(6-16)}$$

حيث η = ثابت التناسب ويعرف بمعامل اللزوجة ، ويعتبر هذا الثابت صفة فيزيائية مميزة لكل سائل ويقل بازدياد درجة حرارة السائل.

يمكن تعريف معامل اللزوجة من المعادلة (6-16) ، بأنه القوة بالداين لكل وحدة المساحة اللازمة لابقاء فرق الوحدة للسرعة مابين طبقتين متوازيتين من سائل مسافة سنتيمتر واحد عن بعضهما. يرمز الى وحدات اللزوجة بما يسمى البواز

(Poise) نسبة الى العالم بوازيلي (Poisenille) الذي درس في هذه الظاهرة . وتكون وحدات معامل اللزوجة كما يلي :

$$\eta = \frac{f / S}{dV / dx}$$

أما وحدة معامل اللزوجة وفق النظام الحديث للوحدات (SI - Units) وهي كيلو غرام / متر . ثا وتدعى باسكال ثانية (Pa.S) وللربط بين النظام الاول (CgS)والنظام الحديث للوحدات فان :

1 Poise = 0.1 Pa. S

كيلو غرام / متر . ثا 0.1 = غم / cm . ثا

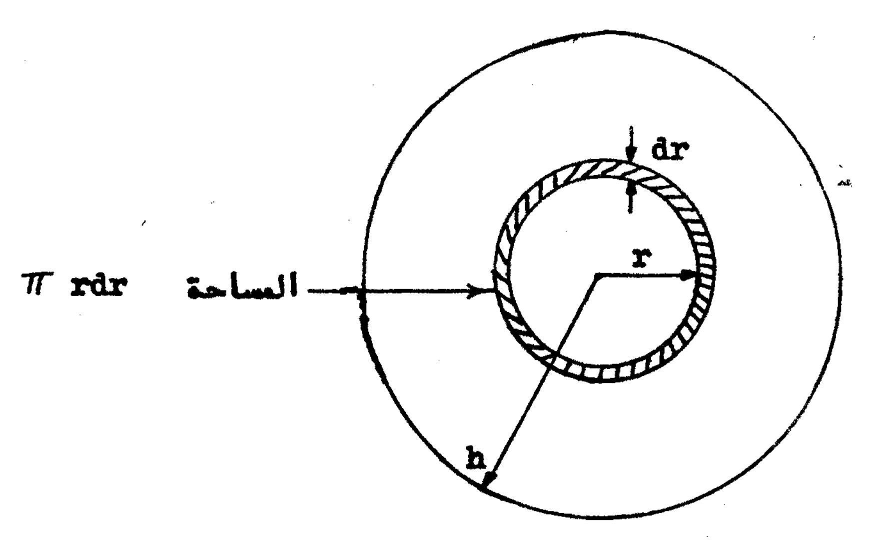
11-6 طرق قياس لزوجة السوائل
Methods of Viscoity Measurements

1 ـــ الطريقة التي تعتمد على معادلة بوايزلي :

درس العالم بوايزلي ظاهرة اللزوجة في السوائل عممت من بعد ذلك على الغازات ، وتربط معادلة بوايزلي معامل لزوجة السائل وسرعة جريانه خلال انبوب طوله (L سم) ونصف قطره (R سم) . تخضع طبقة السائل التي تجاور جدران الانبوب لمقاومة احتكاكية تتناقص كلما اقتربت هذه الطبقة من مركز الانبوب ، حيث تكون سرعة الجريان في المركز على أعظم مايمكن . اذا افترضنا وجود طبقة تبعد (r سم) عن مركز الانبوب تتحرك بسرعة v ، فيعبر عن قوة الاحتكاك بالطبقة التي تليها بالمعادلة التالية :

$$f = -2\,\pi\, r\, L\, \eta \frac{dv}{dr} \qquad \text{..........(6-17)}$$

وضعت الاشارة السالبة لكي يبقى المقدار موجباً ، حيث ان dV/dr ذو اشارة سالبة .



الشكل (9-6) : يوضح جريان السائل في انبوب

وعندما تحصل حالة الاستقرار في جريان السائل فان قوة الاحتكاك تتساوى مع القوة التي تدفع السائل خلال الانبوب، وبما ان الضغط هو القوة المسلطة على وحدة السطوح فان القوة الدافعة تساوي :

$$Fr = \pi r^2 (p_1 - p_2) \qquad ....(6\text{-}18)$$

حيث (P_2) ضغط خروج السائل، و (P_1) ضغط دخوله، و (F) القوة الدافعة في حالة الاستقرار، تتساوى قوة الاحتكاك مع القوة الدافعة وعندها تتساوى المعادلتان (6-11) و (6-18) أي أن :

$$-\eta \frac{dv}{dr} 2 \pi r L = \pi r^2 (p_1 - p_2) \qquad ....(6\text{-}19)$$

$$dv = -\frac{r}{2\eta L} (p_1 - p_2)\, dr \qquad ....(6\text{-}20)$$

وبتكامل العلاقة اعلاه نحصل على المعادلة ادناه :

$$V = -\left(\frac{(p_1 - p_2)}{4\eta L}\right) r^2 + \text{constant} \qquad ....(6\text{-}21)$$

ولما كانت سرعة الطبقة الملاصقة لجدار الانبوب تساوي صفراً، عليه تكون قيمة (V) = صفراً عندما يكون R = r ، ولذا تصبح المعادلة (6-21) كما يلي :

$$V = \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta L} (R^2 - r^2) \qquad \text{..........(6-22)}$$

اذا اخذنا بنظر الاعتبار الحجم الكلي للسائل المار في الانبوب في الثانية الواحدة، فيمكن حسابه بتكامل حاصل ضرب مساحة مقطع الاسطوانة (الانبوب) في سرعة الجريان من قيمة صفر الى R والذي يساوي المعدل الحجمي للجريان أي أن :

$$\frac{dV}{dt} = \int_0^R 2\pi\, r\, V\, dr \qquad \text{..........(6-23)}$$

فاذا عوضنا عن (V) بقيمتها في المعاملة (6-22)، ثم أجرى تكامل للمعادلة الناتجة عندها تنتج المعادلة التالية :

$$\eta = \frac{\pi (p_1 - p_2) R^4\, t}{8VL} \qquad \text{..........(6-24)}$$

اذا اعتبرنا فرق الضغط $P = (P_1 - P_2)$ فأن V يساوي حجم السائل المتدفق في الزمن t من خلال انبوبة شعرية نصف قطرها R وطولها L تحت ضغط ثابت P .

لقياس اللزوجة لسائل معين، فأنه ليس بالضرورة قياس جميع المقادير الواردة في المعادلة (6-24)، لذا يتم قياس لزوجة السائل نسبة الى سائل مرجع آخر كالماء الذي عينت لزوجته بدقة عند درجة حرارة معلومة، ومن مقارنة فترات جريانهما ومعرفة كثافة السائلين ومعرفة لزوجة السائل المرجع يتم ايجاد لزوجة السائل المطلوبة وكما يلي :

اذا اعتبرنا $_1$ ، $_2$ لزوجة السائل والماء، وكانت d_1 و d_2 كثافة السائل والماء على التوالي . t_1 ، t_2 زمن جريان السائل والماء عندما يكون (V) نفس الحجم للسائل والماء، عندئذ من معادلة بوازيلي :

$$\mu_1 = \frac{\pi\, p_1\, R^4\, t_1}{8LV} \quad , \quad \mu_2 = \frac{\pi\, p_2\, R^4\, t_2}{8LV}$$

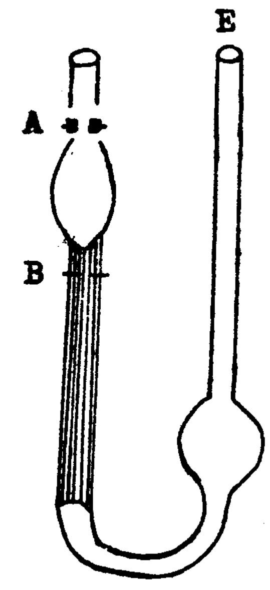
حيث P_1 ، P_2 الضغط الكلي على السائل والماء على التوالي ، ومن المعادلتين اعلاه فان :

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{p_1 t_1}{p_2 t_2} \qquad \text{..........(6-25)}$$

ولكن ضغط السائل يتناسب طرديا مع كثافته لذلك :

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \qquad \text{..........(6-26)}$$

ولقياس زمن جريان السائل وزمن جريان الماء يتم ذلك تجريبياً باستعمال مقياس اللزوجة الذي يدعى مقياس اوستوالد للزوجة (Ostwald Viscometer) المبين في الشكل (6-10) أدناه :



الشكل 6-10 : جهاز اوستوالد لقياس اللزوجة .

كما في الشكل (6-10) يتم ادخال حجم معين من السائل من الطرف (E) ويدخل البصلة (C) ثم يتم بواسطة المص ادخال السائل الى البصلة (D) وعند دخول مستوى السائل الى (A) يتم بدء قياس زمن الجريان وحتى وصوله الى العلامة (B) بواسطة ساعة توقيت. بعدئذ ينظف مقياس اللزوجة، ثم يدخل السائل الاخر ذو اللزوجة المعلومة كالماء وبنفس درجة الحرارة التي تم قياس زمن الجريان للسائل الاول ثم يتم قياس زمن جريان الماء.

ومن معرفة كثافة السائل والماء ومعرفة t_2 زمن جريان الماء و t_2 زمن جريان السائل يتم ايجاد 2 باستخدام المعادلة (6-26).

٢ ــ الطريقة المعتمدة على معادلة ستوك

يطلق على هذه الطريقة احياناً بطريقة الكرة الساقطة (Falling Sphere Methods) - باستعمال قانون ستوكس. وذلك من قياس زمن سقوط كرة صلبة في السائل، فعند سقوط الجسم الكروي الصلب الذي نصف قطره r وكثافته ds تحت جاذبية الارض خلال السائل الذي كثافته dl يخضع لقوة الجاذبية الارضية.

ان القوة التي تسبب نزول الكرة خلال السائل تساوي كتلة الكرة الفعالة مضروبة في التعجيل الارضي وتستخرج الكتلة الفعالة بطرح كتلة السائل المزاح من كتلة الكرة الاعتيادية. أما القوة المعيقة لنزول الكرة الى الأسفل فتكون قوة الاحتكاك التي تعمل نحو الاعلى، لذا فأن قوة الاحتكاك تساوي:

$$f = 6 \pi r \eta v \qquad \text{..........(6-27)}$$

حيث ان v = السرعة النهائية و η معامل اللزوجة للسائل.

اذا تم اسقاط الكرة عمودياً في السائل فان قوة نزول الكرة تساوي $(m-m_1)g$، حيث ان m، و m_1 يمثلان كتلة الكرة وكتلة الماء المزاح على التوالي، g = التعجيل الارضي.

لكن عند سقوط الكرة بسرعة ثابتة ، فان القوة الدافعة للنزول تساوي القوة الدافعة الى الاعلى وهي قوة الاحتكاك لذلك :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_1) g = 6 \pi \eta r v$$

حيث ان ρ ، ρ_1 يمثلان كثافة الكرة وكثافة الماء على التوالي . وبترتيب المعادلة اعلاه نحصل على العلاقة ادناه :

$$\eta = \frac{2 r^2 (\rho - \rho_1) g}{g v} \qquad \text{..........(6-28)}$$

وبواسطة قياس زمن نزول الكرة بين نقطتين معلومتي المسافة يمكن ايجاد سرعة نزول الكرة ، ومن معرفة نصف قطر الكرة الساقطة وكثافتها وكثافة السائل يمكن ايجاد معامل لزوجة ذلك السائل .

تستعمل طريقة الكرة الساقطة في ايجاد لزوجة السائل العالية اللزوجة ، والجدول (6-2) يبين قيم اللزوجة والكثافة لبعض السوائل عند درجات حرارة مختلفة .

Liquid	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
H_2O	1.792	1.005	0.656	0.469	0.356	0.284
C_2H_5OH	1.773	1.200	0.834	0.592		
n-C_4H_3OH	5.186	2.948	1.782			0.540
C_6H_6	0.912	0.652	0.503	0.392	0.329	
$CHCl_3$	0.700	0.563	0.464	0.389		
CCl_4	1.329	0.969	0.739	0.585	0.468	0.384
Hg	1.685	1.554	1.450	1.367	1.298	1.240

الجدول (6-2) : معامل لزوجة بعض السوائل بوحدات (10^{-3} Kg $m^{-1}S^{-1}$)

12-6 تأثير درجة الحرارة على لزوجة السوائل
Effect of temperature on Viscosity

تظهر السوائل بشكل عام نقصاناً في لزوجتها عند ارتفاع درجة حرارة السائل ويمكن النظر الى هذا التأثير من خلال ملاحظة جريان السائل (Fluidity) وهي مقلوب معامل اللزوجة :

$$\phi = \frac{1}{\eta} \qquad \text{..........(6-29)}$$

وتعطي سرعة جريان السائل فكرة عن ميكانيكية حركة جزيئات السائل في الأنبوب بشكل يشابه سرعة حدوث التفاعل الكيميائي ونلاحظ في كلا السرعتين يتناسب مع مقدار رأسي يشتمل على مقدار يدعى بطاقة التنشيط. وفي حالة سرعة الجريان يدعى بطاقة تنشيط الجريان كما في المعادلة ادناه : —

$$\phi \ \alpha_e - \Delta E_{vis} / RT \qquad \text{..........(6-30)}$$

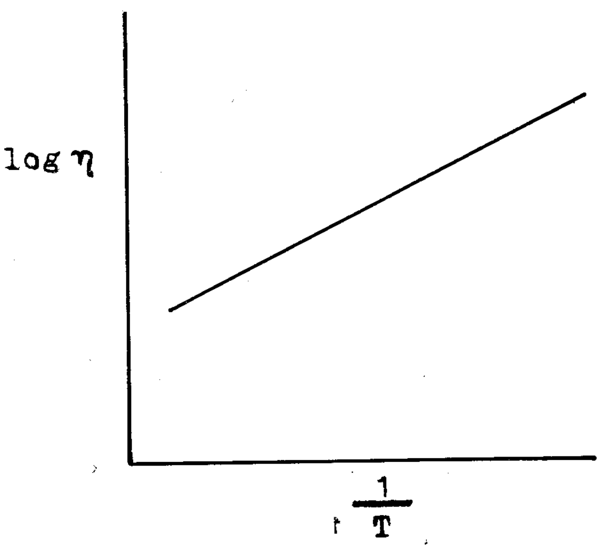
من معادلة (6-29) ومعادلة (6-30) ينتج : —

$$\eta \ \alpha_e \ \Delta E_{vis} / RT$$

$$\eta = A_e \ \Delta E_{vis} / RT \qquad \text{..........(6-31)}$$

حيث (A) يمثل ثابت التناسب ويمكن رسم المعادلة اعلاه بعد تحويلها الى الصيغة اللوغاريتمية التالية : —

$$\log \eta = \log A + \frac{\Delta E_{vis}}{2.303\ RT} \qquad \text{..........(6-32)}$$



الشكل (11-6) : الرسم البياني log مقابل 1/T

من الرسم البياني اعلاه فان ميل الخط المستقيم المرسوم يساوي $E_{vis}/2.3R$ ونقطة تقاطعه مع المحور الصادي يساوي (log A) .

مثال (1-6) :

اجريت تجربة لتعيين لزوجة سائل عضوي باستعمال جهاز اووستوالد بدرجة 25°C . اذا كان زمن مرور حجم معلوم من السائل العضوي خلال الانبوب الشعري 40 ثانية ومرور نفس الحجم من الماء 27 ثانية ، جد لزوجة السائل العضوي اذا علمت ان كثافة السائل والماء بدرجة 25°C تساوي 0.785 غن/سم^3، 0.9971 على التوالي وان لزوجة الماء عند هذه الدرجة الحرارية تساوي 0.000895 Poise

الحل : ـــ

$$\frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{\text{السائل}}} = \frac{\rho_{H_2O} \quad t_{H_2O}}{\rho_{\text{السائل}} \quad t_{\text{السائل}}}$$

$$\frac{0.000895}{\eta_{\text{السائل}}} = \frac{0.9971x27}{0.785x40} => \eta_{\text{السائل}} = 0.00109 \text{ Poise}$$

مثال (2) :

احسب الزمن اللازم لسقوط كرة من الكوارتز قطرها 100 A° مسافة 50 سم من الماء المقطر بدرجة 25 مْ . اذا كانت كثافة الكوارتز 2.6 غم / سم^3، وكثافة الماء 0.9971 غم / سم^3، وان معامل لزوجة الماء بدرجة 25 مْ هو 0.0009 باسكال ؟

الحل :

قطره كرة الكوارتز = 100×10^{-8} سم = 10^{-6} سم

نصف قطر كرة الكوارتز = 5×10^{-7} سم

معامل لزوجة الماء = 0.0009 باسكال = 0.009 بويز

سرعة انحدار كرة الكوارتز = $dx/dt = 50/dt$

حيث ان dt = زمن نزول كرة الكوارتز في عمود الماء

لكن :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2r^2 (\rho - \rho_o) g}{9 \eta}$$

$$\frac{50}{dt} = \frac{2(5 \times 10^{-7})^2 (2.6 - 0.9971)(980)}{9 \times 0.009}$$

مثال (3) :

اذا علمت ان لزوجة سائل الايثانول بدرجة 20°C تبلغ 0.00120 وتبلغ (0.000834) $(Kg\ m^{-1}\ S^{-1})$ بدرجة حرارة 40°C، احسب طاقة تنشيط جريان سائل الايثانول .

الحل :

$$\log \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{E_{vis}}{2.3R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right]$$

حيث ان $_1$ معامل لزوجة سائل الايثانول بدرجة 20°C

وان $_2$ معامل لزوجة سائل الايثانول بدرجة 40°C

$$\log \frac{0.0012}{0.000834} = \frac{E_{vis}}{2.3\ (8.314\ JK^{-1}\ Mol^{-1})} \left[\frac{313 - 293}{313 \times 293} \right]$$

$$E_{vis} = \frac{0.1580 \times 19.12 \times 91709}{20}$$

$$E_{vis} = 13855.4\ J.Mol^{-1}$$ (جول / مول)

13-6 تطبيقات اللزوجة في ايجاد الوزن الجزيئي للجزيئات الكبيرة
Molecular Weight From Viscosity Measurements

ان احدى الطرق المهمة في ايجاد الوزن الجزيئي للجزيئات الكبيرة كجزيئات البوليمرات هي طريقة اللزوجة اضافة الى طرق اخرى مثل الازمومتري، اشتطارة الضوء (Light Scattering) وطريقة الرسوبية (Sedimentation) وتعتبر طريقة اللزوجة من اسهل الطرق المختبرية في ايجاد الوزن الجزيئي للبوليمر .

ان أول من استخدم هذه الطريقة هو العالم شتودنكر (Staudinger) عام (1930) وبين ان لزوجة المحاليل المخففة للبوليمرات تتغير بصورة منتظمة مع تغير تركيز البوليمر في المذيب . وكلما ازداد الوزن الجزيئي للبوليمر ازدادت لزوجة المحلول ز ، بسبب وجود هذه الجزيئات الكبيرة في المذيب والتي تلعب دوراً مهماً في عرقلة انسيابية المذيب وجريانه .

اذا اعتبرنا η_o , η معاملي اللزوجة للمذيب وللمحلول الحاوي على البوليمر وان η/η_o يطلق عليها اللزوجة النسبية (η_r) (relative viscosity) وتساوي : —

$$\eta/\eta_o = \eta_r$$

كما ان اللزوجة النوعية η_{sp} تساوي :

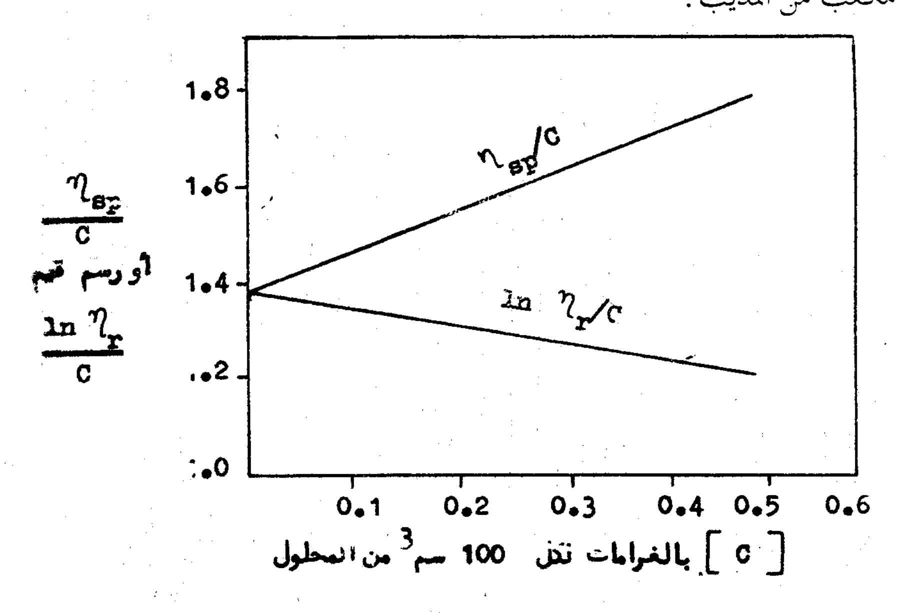
$$\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \frac{\eta}{\eta_o} - 1 = \eta_{sp} \qquad \text{..........(6-33)}$$

وتمثل النسبة $\eta\ sp/C$ ، التغير في اللزوجة لكل وحدة تركيز للبوليمر ، وهي

دالة للوزن الجزيئي ، وحيث ان هذه النسبة تتغير بتغير التركيز ، لذا وجب مد الخط المستقيم من $\eta sp/C$ مقابل التركيز C الى قيمة التركيز المساوي صفر، كما في الشكل (6-12)، عندها فان قيمة اللزوجة الناتجة تدعى باللزوجة الفعلية للمحلول (Interinsic Viscosity) لذلك فأن $[\eta]$ تساوي

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right) \qquad ....(6-34)$$

[C] = تركيز محلول الجزيئات الكبيرة مقدراً بالغرامات لكل 100 سنتيمتر مكعب من المذيب .



أو رسم قيم [C] بالغرامات لكل 100 سم ^{3} من المحلول

الشكل (6-12) : رسم $\frac{\eta_{sp}}{C}$ أو $\frac{\ln \eta_r}{C}$ مقابل التركيز

وترتبط اللزوجة الفعلية للمحلول مع الوزن الجزيئي للبوليمر وفق المعادلة أدناه :

$$[\eta] = K M^{\alpha} \qquad ....(6-35)$$

حيث ان K ، و α ثابتان يعتمدان على نوع البوليمر ونوع المذيب المستعمل ومن معرفة الثابتين اعلاه يمكن استعمال المعادلة (6-35) من استخراج الوزن الجزيئي للبوليمر. ويبين الجدول ادناه بعض قيم الثابت K والثابت α لبعض البوليمرات في مذيبات مختلفة.

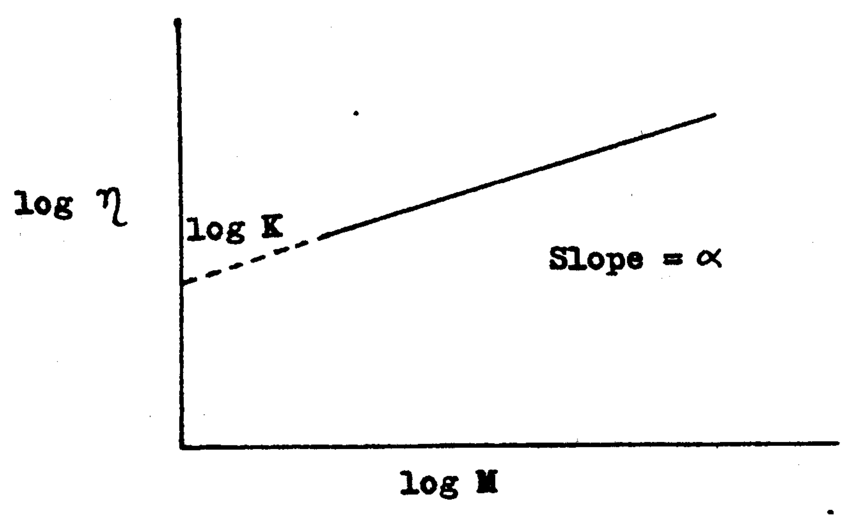
يبين الجدول (6-3) قيم α و K لبعض البوليمرات عند درجات حرارة مختلفة.

البوليمر	المذيب	T° م	α	$K \times 10^4$
مثيل مثاكرليت بوليمر	اسيتون	30	0.52	14.7
	بنزين	35	0.71	1.28
بوليستايرين بوليمر	تولوين	25	0.72	1.18
	تولوين	34	0.72	1.15
	تولوين	45	0,72	1.14
	اثيل البنزين	40	0.68	1.76
اثلين ترفثاليت بوليمر	فينول	50	0.709	5.51

كما ان المعادلة (6-35) تستعمل في ايجاد الثابت α والثابت K بعد معرفة الوزن الجزيئي الذي تم تعيينه بطرق اخرى كطريقة الاوزموتري وطريقة استطارة الضوء وغيرها، وذلك من رسم قيم $\log [\eta]$ مقابل قيم $\log M$ حسب المعادلة التالية:

$$\log [\eta] = \alpha \log M + \log K \qquad \text{..........(6-36)}$$

حيث ينتج خطاً مستقيماً ميله α ونقطة تقاطعه log K وكما في الرسم التالي .



الشكل (13-6) : رسم قيم [η] مقابل قيم logM لايجاد α ، K

مثال (4) :

اذا كانت قيمتا الثابتين K و α لمادة بوليمر الستايرين المذاب في سائل التولوين عند درجة حرارة 25 مْ هي 3.7×10^{-4} و 0.62 على التوالي .

احسب الوزن الجزيئي للبوليمر اذا كانت اللزوجة الفعلية للبوليمر تساوي 0.74 بويز ؟

الحل :

$$[\eta] = K\,M^{\alpha}$$

$$\log[\eta] = \log K + \alpha \log M$$

$$\log 0.74 = \log(3.7 \times 10^{-4}) + 0.62 \log M$$

$$-0.13077 = -\,3.4318 + 0.62 \log M$$

$$\log M = 5.32424$$

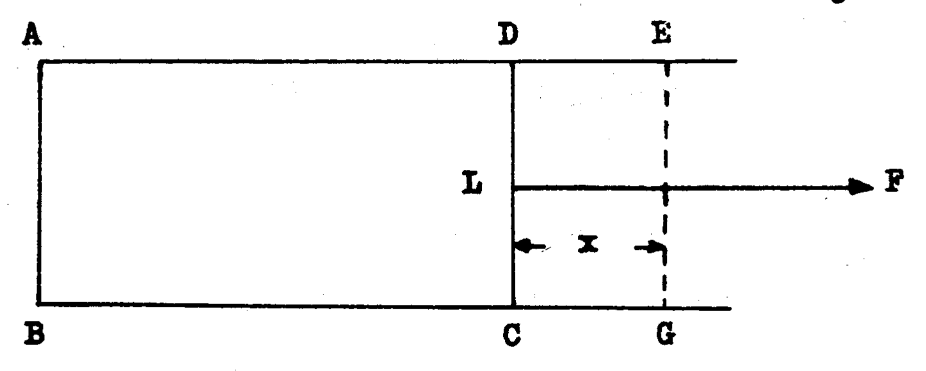
M = 210979

14-6 الشد السطحي Surface tension

تعاني الجزيئات داخل السائل من قوى جذب متساوية وفي جميع الاتجاهات بسبب التجاذب مع الجزيئات الاخرى المحيطة بها. بينما تنضغط جزيئات السطح بمحصلة قوى جذب نحو مركز السائل وهكذا يظهر السائل وكأنه محاط بغشاء رقيق يتقلص لأخذ أقل مساحة ممكنة. يبدي السائل مقاومة لتمدد سطحه، لذا ترافق زيادة سطح السائل زيادة في طاقته السطحية مما يفترض استهلاك مقدار من الشغل لنقل جزيئات السائل الداخلية الى الطبقة السبطحية بقوة معاكسة للقوة العاملة على جذب جزيئات السائل نحو الداخل.

تدعى هذه القوة في سطح السائل بالشد السطحي ويدعى ايضاً بالتوتر السطحي (Surface Tension). وتعرف القوة اللازمة لزيادة سطح السائل بمقدار (سم^2) سنتيمتر مربع واحد، أي القوة المطبقة على سنتيمتر مربع واحد من سطحه والمعاكسة لزيادة السطح بالشد السطحي ((γ)) ويأخذ وحدات داين لكل سنتيمتر مربع أو الاراك / سنتيمتر مربع.

وللحصول على شرح واضح لماهية هذا الشغل، نتصور وجود طبقة رقيقة جداً من سائل امتد فوق هيكل سلكي مستطيل الشكل احد اضلاعه متحركة كما في الشكل (6-14) أدناه :



الشكل (6-14) : رسم تخطيطي للشد السطحي

نلاحظ من الشكل (6-14) المستطيل الناتج من السلك المعدني GBAE أما الجانب CD = L فيمثل الجانب المتحرك في الشكل. اذا تم تسليط قوة مقدارها F لتحريك الجانب CD ضد قوة الشد السطحي الموجودة على الغشاء داخل الشكل المستطيل، فان الشغل المبذول لتحريك الجانب CD الى الموقع ED يساوي :

$$W = fx \qquad ....(6\text{-}37)$$

حيث ان القوة العاملة f يجب ان توازن الشد السطحي على الجانب CD . واذا رمزنا (γ) للقوة لكل سنتمتر طول على الجانب وبما انه يوجد جانبين للغشاء فان :

$$f = 2\gamma l \qquad ....(6\text{-}38)$$

l = طول الجانب CD

γ = قوة الشد السطحي على جانب الغشاء CD .

لذلك فمن معادلة (6-37) ومعادلة (6-38) نحصل على العلاقة التالية :

$$W = f\,x = 2\,\gamma\,l\,x \qquad ....(6\text{-}39)$$

ومن المعادلة (6-38)، يمكن تعريف γ كما في العلاقة التالية $\gamma = \frac{F}{2l}$، أو انها القوة بالداينات العاملة على طول سنتيمتر واحد من السطح. كما ان $2l\,x$ = مساحة الغشاء على جانبيه الاثنين على طول الجانب CD وتساوي ΔA ، لذلك فأن :

$$W = \gamma\,(2\,l\,x) = \gamma\,\Delta A$$

$$\gamma = \frac{W}{\Delta A} \qquad ....(6\text{-}40)$$

وبعبارة اخرى فان الشغل بالارك اللازم لتكوين سنتيمتر مربع واحد من المساحة السطحية للغشاء يمثل الشد السطحي.

مثال (5) :

اذا علمت ان ضغط بخار السائل عضوي بين 10 مْ و 47 مْ يمكن تمثيله بالعلاقة التالية :

$$\log P = \frac{-1149}{T} + 7.48$$

جد حرارة تبخير السائل بالجول لكل غرام ، اذا علمت ان الوزن الجزيئي للسائل يساوي 50.5 .

الحل :

من المعادلة اعلاه يمكن رسم قيم log P مقابل 1/T فان قيمة ميل الخط المرسوم تساوي :

$$\text{Slope} = -1149$$

ولما كان الميل حسب المعادلة الاصلية يساوي :

$$(\text{Slope})\ (-2.303)\ (8.314)\ JK^{-1}\ Mol^{-1}) = \Delta H_v$$

حيث ΔH_v = حرارة تبخير السائل :

$$\Delta H_v = (-1149)(2.303)(8.314)$$

$$= 21860.5\ J\ Mole^{-1}$$

أما حرارة التبخير لكل غرام من السائل :

$$\frac{21860.5}{50.5} =$$ حرارة التبخير للسائل بالجول / غرام

$$= 432.88\ J/gm$$ (جول / غرام)

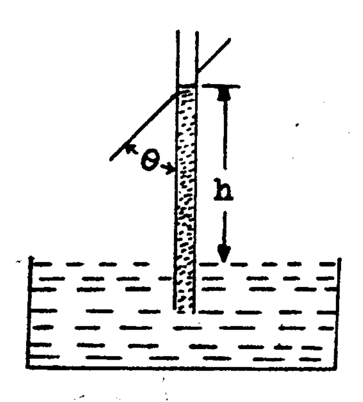
من الطرق العديدة لقياس الشد السطحي نذكر الطرق التالية :

1 ــ طريقة جهاز مقياس الشد السطحي tensiometer
2 ــ وزن القطرة Drop Weight
3 ــ ضغط الفقاعة Bubble Pressure
4 ــ طريقة ارتفاع السائل في الانابيب الشعرية Capilary Rise Method

وتعتبر الطريقة الاخيرة من الطرق المهمة مختبرياً في ايجاد الشد السطحي للسوائل .

15.6 طريقة ارتفاع السائل في الانابيب الشعرية لقياس الشد السطحي Surface tension By Capiliry Rise Method

تعتمد هذه الطريقة على قاعدة ارتفاع معظم السوائل في الانابيب الشعرية الى مستوى أعلى من مستوى السائل الخارجي الذي غمر فيه الانبوب الشعري. أما اذا كان السائل لايبلل جدار الانبوب الشعري كما هو في سائل الزئبق فان مستوى الزئبق في الانبوب الشعري يكون أوطأ من مستوى الزئبق في الاناء الذي غمر فيه الانبوب الشعري. في النوع الاول من السوائل تكون نهاية السائل في الانبوب الشعري مقعرة وتكون محدبة في النوع الثاني كالزئبق وكما في الشكل (6-15).



الشكل (6-15) : طريقة ارتفاع السائل في الانبوب الشعري لقياس الشد السطحي.

لغرض القاء الضوء على هذه الطريقة، نفرض ان قطر الانبوب الشعري = r الذي يتم غمره في سائل يبلل الجدار المراد قياس شده السطحي كما في الشكل (6-15).

وبسبب ان السائل يلتصق بجدران الانبوب الشعري فان سطح السائل يزداد، ولاختزال سطح السائل الحر فأن السائل يرتفع في الانبوب الشعري لكي يعمل على اختزال سطح السائل وتستمر هذه العملية حتى تصبح قوة الشد السطحي للسائل التي تعمل الى الاعلى مساوية الى القوة المساوية الى عمود السائل التي تعمل الى الاسفل.

اذا اعتبرنا γ تمثل قوة الشد السطحي وتمثل القوة العاملة بزاوية قدرها (زاوية التماس) فان القوة الناتجة من الشد السطحي تساوي :

$$f_1 = 2 \pi r \gamma \cos \theta \qquad \text{..........(6-41)}$$

القوة f_1 من المعادلة اعلاه عند استقرار السائل في الانبوب الشعري تتعادل مع القوة الناتجة من وزن عمود الماء في الانبوب الشعري الذي ارتفاعه h وتساوي f_2 :

$$f_2 = \pi r^2 h \rho g$$

حيث ان ρ = كثافة السائل بوحدات gm/cm^3

g = التعجيل الارضي بوحدات Cm/Sec

وعند حصول التوازن بين القوتين فان : ــ

$$2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h \rho g$$

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2 \cos \theta}$$

تكون قيمة زاوية التماس لمعظم السوائل التي تبلل جدران الانبوب الشعري تساوي صفراً $0 \doteq$ لذلك فان $\cos 0 = 1$

$$\gamma = \frac{r h \rho g}{2} \qquad \text{......(6-42)}$$

واستناداً الى المعادلة (6-42) يمكن قياس قيمة الشد السطحي للسائل من معرفة نصف قطر الانبوب الشعري، كثافة السائل وارتفاع السائل في الانبوب الشعري .

ولأجل الحصول على قيم بدقة أكثر ، يجب اجراء التصحيحين لقيم حجم السائل في منطقة التقعر ولكثافة الغاز فوق السائل ، وتحت هذين التصحيحين فان المعادلة (6-42) تصبح كالاتي :

$$\gamma = \frac{(h + \frac{\gamma}{3})(\rho_1 - \rho_v)\, r\, g}{2} \qquad \text{..........(6-43)}$$

ρ_1 = كثافة السائل .

r = نصف قطر الانبوب الشعري .

وتنطبق المعادلة (6-43) ايضاً على السوائل التي لاتبلل جدران الانبوب الشعري كالزئبق ويكون h مقدار الانخفاض بمستوى سائل الزئبق عن مستواه الاصلي في الاناء مقدراً بالسنتمترات .

وكما هو مبين في الجدول التالي فأن (γ) ينخفض مقداره بارتفاع درجة الحرارة ويصبح مقداره صفراً عند درجة الحرارة الحرجة .

ان تغير قيمة الشد السطحي للسوائل مع درة الحرارة يمثل بمعادلة رامزي ــ شيلدز (Ramsay - Shields equation) التالية :

$$\gamma = \left(\frac{M}{\rho_1}\right)^{\frac{3}{2}} = K\,(t_c - t - 6) \qquad \text{..........(6-44)}$$

Liquid	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
Water	75.64	72.75	69.75	66.18	62.61	58.85
Ethyl alchol	24.05	22.27	20.60	19.01	_	_
Methyl alchol	24.5	22.6	20.9	_	_	_
Carbon tetrachloride	_	26.8	24.3	21.9	_	_
Acetone	26.2	23.7	21.2	18.6	16.2	_
Toluene	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39
Benzene	31.60	28.90	26.30	23.70	21.30	_

جدول (6–4) : تاثير تغير درجة الحرارة على لزوجة السوائل .

γ = الشد السطحي للسائل عند درجة الحرارة t .
M ، ρ_1 ، t_c يمثل الوزن الجزيئي ، وكثافة السائل ودرجة الحرارة الحرجة على التوالي .

وحيث ان المقدار M/ρ_1 يمثل الحجم للسائل فان المقدار $(M/\rho_1)^{3/2}$ يتناسب طردياً مع السطح المولاري للسائل ، في حين ان الجزء الايسر من المعادلة أعلاه يمثل طاقة السطح المولارية (Molar Surface Energy) . ويمثل K ثابت يفترض الا بتغير درجة الحرارة .

من خلال تطبيقات معادلة رامزي ــ شيلدز وجد انها تنطبق على السوائل بحدود (30-50 مْ) من درجة الحرارة الحرجة وان الشد السطحي لايصبح مساوياً الى الصفر عند درجة الحرارة $t = (t_c-6)$ ، في حين تصبح = كمية سالبة عند درجة الحرارة الحرجة ، وللتغلب على هذه الصعوبة في تطبيق المعادلة اعلاه ، قام العالم كاتاياما (Katayama) بوضع المعادلة التالية :

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho_1 - \rho_v}\right)^{\frac{3}{2}} = K' (t_c - t) \qquad \text{..........(6-45)}$$

حيث ان ρ_v = كثافة البخار عند درجة الحرارة t وعند هذه المعادلة فان مقدار الشد السطحي يصبح مساوياً الى الصفر عندما تكون درجة الحرارة للسائل مساوية الى درجة الحرارة الحرجة $t = t_c$.

مثال (6) :

يبلغ الشد السطحي لسائل الكلوروفورم 16.2 داين لكل سم عند درجة الحرارة 20 مْ . فاذا كانت كثافتا الغاز والسائل عند نفس درجة الحرارة تبلغان 0.0110 غم / سم^3 و 0.9188 غم / سم^3 على التوالي ، وكان نصف قطر الانبوب الشعرية 0.105 ملم . ماهو ارتفاع السائل في الانبوب الشعري ، اذا افترضنا ان زاوية التماس تساوي صفراً ؟

الحل :

$$\gamma = \frac{1}{2} \left(h + \frac{r}{3}\right)(\rho_1 - \rho_v)\, gr$$

$$16.2 = \frac{1}{2}\left(h + \frac{0.0105}{3}\right)(0.9188 - 0.0110)(980)(0.0105)$$

$$h = 3.46 \text{ cm}$$

مسائل

1 ــ ان ضغط بخار الايثانول هو 135.5 ملم زئبق عند 40 مْ ويكون 542.5 ملم عند 70 مْ. احسب حرارة التبخير المولارية وضغط بخار الايثانول عند درجة حرارة 50 مْ ؟

(الجواب : ΔH = 9877 سعرة / مول P = 221.2 ملم)

2 ــ فسر مايلي :

1 ــ القوى الجزيئية في السوائل اعظم منها في الغازات .

2 ــ الغازات تكون اكثر انضغاطية من السوائل .

3 ــ وجود علاقة طردية بين الضغط البخاري للسائل وارتفاع درجة حرارة السائل .

3 ــ وجد ان حرارة التبخير للماء بدرجة 100 مْ تساوي 539.9 سعرة / غرام . اذا علمت ان الفرق بين حجم الماء وحجم بخاره يساوي 1673 سم ^{3} . احسب درجة الحرارة التي يغلي فيها الماء عند ضغط 770 ملم زئبق ؟

(الجواب : 100.37 مْ)

4 ــ اذا كان التغير في الضغط البخاري للماء يساوي 27.17 ملم زئبق بين 99.9 مْ و 100.5 مْ، وان الحجم النوعي للماء والبخار بدرجة 100 مْ يساوي 1.04 سم ^{3} و 1674 سم ^{3} على التوالي . احسب حرارة تبخير الماء بالجول لكل غم بدرجة 100 مْ ؟

5 ــ اذا كانت قيمة dP/dT 2.72 مم لكل درجة حرارة مطلقة لسائل الماء بدرجة 100 مْ، احسب حرارة التبخير بالسعرات لكل غرام والجول لكل كيلو غرام عند درجة الحرارة هذه ؟

6 ــ كم يستغرق جريان 100 سم ^{3} من سائل البنزين بدرجة حرارة 25 مْ من خلال انبوب طويل طوله 15 سم وقطره 2.0 ملم تحت رأس ثابت مساوي الى 2.0×10^4 داين لكل سم ^{2}، علماً ان كثافة البنزين عند درجة الحرارة هذه تساوي 6.10 ملي بويز(Miiipoise) ؟

7 ــ كرة من معدن معين كثافتها 8.55 غم / سم^3 وقطرها 5.5 سم، سقطت مسافة 22.8 سم خلال سائل كثافته 1.17 غرام / سم^3 خلال فترة زمنية قدرها 12.3 ثانية. ماهي لزوجة هذا السائل بدرجة حرارة 25 مْ ؟

(الجواب : 65.5 بويز)

8 ــ وجدت اللزوجة النسبية لسلسلة من محاليل البولي ستايرين المذاب في سائل التولوين بدرجة 25 مْ كما في الجدول التالي :

غم بوليمر لكل 100 سم محلول	0.250	0.5	1.000	2.000
η_r / η_o	1.355	1.782	2.879	6.090

فاذا كان الثابتان K، a في المعادلة (36-6) هما 3.7×10^{-4} و 0.62 على التوالي. احسب الوزن الجزيئي لهذا البوليمر ؟

9 ــ اذا علمت ان معامل لزوجة البنزين بدرجة 10 مْ هو 7.58×10^{-11} بويز، ويكون 5.64×10^{-4} بزيز بدرجة 30 مْ. احسب طاقة تنشيط الجريان ولزوجة سائل البنزين بدرجة 40 مْ.

10 ــ القيت كرة من الصلب قطرها 1.0 ملم وكثافتها 7.87 غم / سم^3 في سائل كثافته 1.26 غم / سم^3 بسرعة اولية قدرها 10 سم / ثا. احسب لزوجة السائل مستخدماً معادلة ستوكس ؟

11 ــ يبلغ زمن جريان كمية من الماء خلال مقياس اللزوجة لأوستوالد 1.52 دقيقة ويبلغ الزمن لنفس الكمية من سائل عضوي كثافته 0.8 غم / سم^3 في زمن 2.25 دقيقة. جد لزوجة السائل العضوي النسبية ؟

12 ــ وجد ان ارتفاع الماء في الماء في الاناء عند درجة حرارة 25 مْ. جد نصف قطر الانبوب الشعري ثم جد الشد السطحي لسائل الماء ؟

13 ــ غمر انبوب شعري قطره 1.2 ملم في حامض يحتوي على سائل الزئبق بدرجة حرارة 20 مْ. وجد ان انخفاض التحدب للزبق في الانبوب الشعري عن مستوى الزئبق في الحوض يبلغ 0.66 سم. اذا علمت ان كثافة سائل الزئبق بدرجة 20 مْ يساوي (غم / سم^3 13.6 = ρ). احسب الشد السطحي للزئبق.

14 ــ من القيم التالية لغاز ثاني اوكسيد الكاربون :

داين / سم	غم/ سم³	t مْ
4.5	0.927	0
1.16	0.772	20

احسب درجة الحرارة الحرجة t_c لغاز CO_2 باستخدام معادلة رامزى ؟

15 ــ مالفرق بين الزوجة النسبية والزوجة النوعية ، ضع طريقة عملية لايجاد الوزن الجزيئي لبوليمر معين اذا اعطيت 100 مليغرام من البوليمر وكمية من سائل التولوين. اشرح ذلك مستعيناً بالرسومات التخطيطية ؟

الفصل السابع

1-7 الحالة الصلبة Solid Statae

المقدمة :

تعتبر الحالة الصلبة من حالات المادة الثلاث اضافة للحالة السائلة والحالة الغازية ، وتختلف عن غيرها كون الجزيئات او الذرات المكونة للجسم الصلب متراصة وموزعة بانتظام وفي مواقع ثابتة .

كما ان قوة التلاصق بينها شديدة مما يفسر الصلادة والكثافة العالية ومقاومتها العالية للتأثيرات الحرارية. كما تراص الجزيئات يعطي حجماً ثابتاً للمادة الصلبة عند ثبوت درجة الحرارة وغير قابلة للانضغاط .

تختلف المادة الصلبة السائلة والمادة الغازية اختلافاً جذرياً تبعاً لاختلاف التركيب الجزيئي وقوى التجاذب بين الجزيئات بسبب اختلاف المسافات بين الجزيئات في الحالة الصلبة عن الحالتين الاخرتين . كما ان لمعظم المواد الصلبة ترتيب هندسي خاص يطلق عليه التركيب البلوري الذي تنتظم فيه ذرات او جزيئات الجسم الصلب على شكل شبكة تدعى الشبكة البلورية (Crystal lattice) لذا فان المسافات تكون ثابتة بين الجزيئات او الذرات وتكون حركتها محددة بالحركة الدورانية والحركة التذبذبية فقط .

2-7 خواص المادة الصلبة

تقسم المواد الصلبة الى مواد متبلورة واخرى غير متبلورة وتتصف المواد الصلبة البلورية بامتلاكها :

1 ـــ درجة انصهار معينة .

2 ــ حرارة انصهار معينة .
3 ــ شبكة بلورية معينة .

ان مجرد النظر الى المادة الصلبة وحده لايكفي تميز المادة الصلبة البلورية عن غير البلورية ، حيث ان المادة الصلبة البلورية عند طحنها تظهر وكأنها غير متبلورة ولكن فحصها تحت المجهر تظهر هذه الدقائق الناعمة على شكل بلورات ذات اشكال هندسية منتظمة .

والمواد الصلبة البلورية كثيرة منها المعادن بشكل عام والاملاح ايضاً . ايضاً اما المواد غير المتبلورة مثل المطاط والزجاج والصمغ الصلب عليها مصطلح امور فس (لابلوري) (Amorphous) وتعني في اللغة اليونانية عديم الشكل اي ليس لها شكل هندسي منتظم، او ان الجزيئات توزع بشكل عشوائي كما هو الحال في السوائل، لذلك تعتبر المواد الصلبة غير المتبلورة سوائل مبردة الى مادون درجة الانجماد .

وتختلف المواد البلورية الصلبة عن المواد غير البلورية (اللاشكلية) في عدة نواحي فالمادة النقية البلورية تحتفظ بدرجة انصهار محددة . اما المادة غير البلورية فانها تلين تدريجياً وتزداد ليونتها بزيادة درجة الحرارة بدون او يحدث لها تغير حاد في طورها ، ثم تتحول بعدها الى الحالة السائلة . وتختلف المواد غير البلورية بكونها لاتحتفظ بأوجه محددة ذات زوايا معلومة كما تظهرها المواد البلورية ، وتختلف خواص الوسط البلوري مثل القوى الشديدة والمرونة والتوصيل الحراري والتوصيل الكهربائي ومعامل الانكسار ، وسرعة الذوبان باختلاف الاتجاهات . ويوصف هذا الوسط بأنه غير منتظم الصور (Anisotropic) . واذا كانت خاصية معلومة لها نفس القيمة في كل الاتجاهات سميت البلورة منتظمة الصور (Isotropic) .

3-7 شبكية البلورة

تتواجد الفلزات والمركبات الكيميائية في اشكال بلورية متعددة وتعتمد على نوع وقوة الارتباط بين ذرات البلورة ونوع التجمع والحجم النسبي للايونات او الذرات . وهنالك العديد من البلورات المختلفة التي تتميز الواحدة عن الاخرى

بأشكال الزوايا بين اوجهها، كما يمكن التمييز بينها عن طريق دراسة حيود الاشعة السينية التي تمر في البلورة. ورغماً من تنوع اشكال البلورة المتعددة، فكل مركب كيميائي في الحالة البلورية يظهر دائماً نفس الزاوية بين وجهين من اوجه البلورة عند درجة حرارة معينة. وقد استنبط العالم ستينو (Steno) عندما كان يهيىء طريقة لمعرفة المواد وتصنيعها لتعيين خواصها البلورية.

تتكون البلورة من تكرار مجموعة اساسية من الذرات في ثلاثة ابعاد، يطلق على هذه المجموعة بـ وحدة الخلية (Unit cell) وتعتبر الاخيرة اصغر وحدة تعيد ترتيب ذراتها باستمرار وبخط منتظم خلال الشبكة البلورية ولها الصفات الفيزيائية والكيميائية للمادة الصلبة التي تتألف منها.

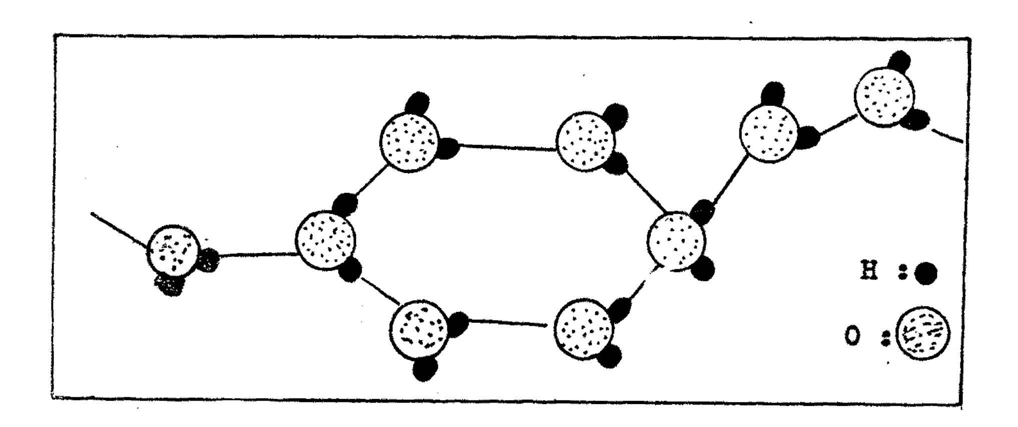
هنالك مواد تختلف كيميائياً بعضها عن بعضها الاخر ولكنها تتواجد في صيغة بلورية صلبة واحدة من ناحية وتوجد مادة صلبة بأكثر من صيغة كما يحدث في حالة الكربون، حيث يوجد بهيئة الماس وكرافيت والفحم العادي. ويمكن من تحضير الصيغة الصلبة للماس من وضع حبيبات من الكرافيت في منصهر الرصاص تحت ضغط عال وتبريد هذا المنصهر فجائياً، لذا فان تعدد هذه الاشكال للمادة الصلبة يدعى متعدد الشكل البلوري (Polymorphism) وهذه الاشكال للمادة الصلبة الواحدة تختلف فيزيائياً ولكنها تتشابه كيميائياً.. ويشارك الكاربون بتعدد الاشكال وكذلك الكبريت والفسفور وغيرها من اللافلزات الاخرى.

4-7 اشكال البلورات Crystal Forms

تعتمد الاشكال البلورية على نوع قوى الربط بين ذرات او الجزيئات او الايونات كما تعتمد على نوع التجمعات الذرية، والحجم النسبي للايونات او الذرات. فاذا كان حجم الايون السالب مساو الى حجم الايون الموجب فان رص هذه الايونات سوف يكون من نوع الرص المكعب مركزي الجسم (Cubic Body Central) كما هو الحال في بلورة كلوريد السيزيوم. اما اذا كانت نسبة نصف قطر الايون الموجب الى نصف قطر الايون السالب اصغر من نسبتهما في كلوريد السيزيوم فان رص النوبات سيكون من نوع الرص المكعب مركزي الوجه (Face Central Cubic) كما في بلورة كلوريد الصوديوم. اما الصلبة الجزيئية فتكون فيها وحدة الخلية

مؤلفة من جزيئات المادة نفسها مثل بلورات الجليد وبلورات ثاني اوكسيد الكاربون الثلجي. وتنشأ قوى الجذب بين هذه الجزيئات من قوة جذب النواة في جزيئة لالكترونات جزيئة اخرى، وتعتمد هذه القوى على نوعية المركب الجزيئي الصلب. فقد تكون هذه القوى على شكل قوى فاندرفال اذا كانت الجزيئات لاتمتلك عزم ثنائي القطب وذات شكل متناظر. او تكون كقوة تجاذب بين عزوم ثنائيات القطب للجزيئات المستقطبة او قد تمثل بقوى الترابط الهيدروجيني عندما يحتوي على اواصر من نوع N - H او O-H.

تعتبر قوى التجاذب بين عزوم ثنائيات القطب من اهم القوى التي ورد ذكرها، ويظهر الماء هذا النوع من قوى التجاذب الداخلية بين جزيئاته، حيث يتم انجذاب جزيئات الماء لبعضها عن طريق اقتراب ذرة الاوكسجين (السالبة) مع جزيئة ماء اخرى لذرة الهيدروجين (النهاية الموجبة) كما موضح في الشكل (7-1) :



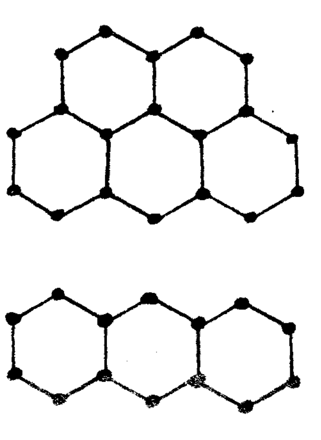
الشكل (7-1) **قوى الجذب الداخلية بين جزيئات الماء.**

ان هذا النوع من قوى الجذب لجزيئات الماء يجعل ذرة الهيدرجين بمثابة جسر بين ذرتي اوكسجين تعودان لجزيئتين من جزيئات الماء احدهما للجزيئة الاصلية التي ترتبط بها ذرة الهيدروجين والاخرى لجزيئة ثانية من جزيئات الماء وكما هو مبين في الشكل (7-1) ويدعى مثل هذا الارتباط بين ذرة هيدروجين في جزيئة ما وذرة

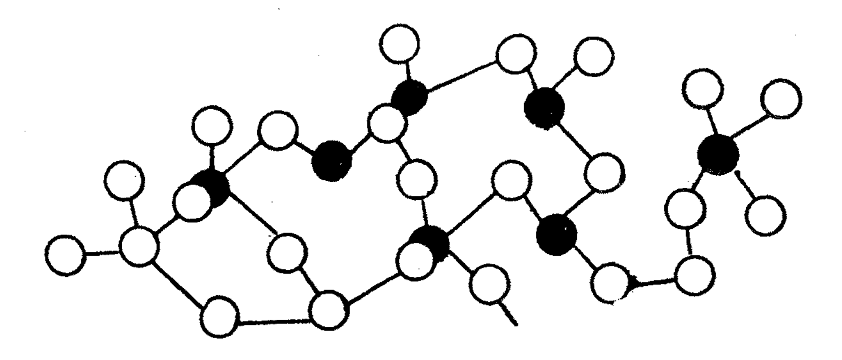
اوكسجين في جزيئة اخرى بالارتباط الهيدروجيني . ان هذا الارتباط يكون ضعيفاً في الماء السائل بسبب حركة الجزيئات الدائمة التي تعمل على تشويش هذه القوى . اما في حالة بلورات الجليد فان جزيئات الماء تنتظم على شكل شبكة من الجزيئات المنتظمة ، وتكون المسافات الفاصلة بينها اكبر مما هي عليه في الحالة السائلة ، ويفسر هذا بأن كثافة الجليد اقل من كثافة الماء .

اما القوى الموجدة بين جزيئات ثاني اوكسيد الكاربون الصلب فهي من نوع قوى فاندرفال الضعيفة بسبب ضعف قطبية هذه الجزيئات اذا ماقورنت بجزيئات الماء ، لذا فانه يتسامى في حالته الصلبة .

للبلورات التي ترتبط ذراتها بأواصر تساهمية شبكة من الذرات يصعب فيها التمييز بين الذرات او الجزيئات بصورة منفردة في التركيب البلوري ، ومن امثلة هذا النوع من البلورات الماس والكاربوراندوم وكبريتيد السيليكون والكرافيت . ولهذا تعتبر بلورة الماس من اصلب المواد ، الأمر الذي يدفع الناس الى استعمالها في قطع الزجاج والمعادن ، اذ ترتبط ذرة الكاربون فيها بأربع اواصر تساهمية مع اربع ذرات كاربون اخرى ، حيث تمثل فيه رؤوس شكل مجسم رباعي الوجوه (Tetrahedral) ، ويشارك الكترونان في كل اصرة تساهمية من نوع (C - C) وتتمركز كثافتهما الالكترونية بصورة محكمة بين ذرتي الكاربون :



الشبكة البلورية للكرافيت



الشبكة البلورية للماس

الشكل (7-2) : ترتيب الذرات في الشبكة البلورية

وبصورة عامة يمكن تلخيص قوى الربط في ذرات البلورات الى الانواع التالية :

1 ــ اواصر ايونية Ionic Bonds

تتكون بلورة NaCl من ايونات كل من Na^+ و Cl^- وهناك العديد من الادلة القوية على هذا التركيب من الربط الكهروستاتيكي ، منها ان منصهر NaCl يوصل الكهربائية ، ومن الطبيعي الافتراض بأن حدوث التوصيل الكهربائي في المنصهر يكون بسبب وجود الايونات المشحونة ، وقد وجد ان املاح NaCl واملاح اخرى من هذا النوع اتفاق المسافة بين الايونات في الشبكة البلورية مع نصف قطر الايون اكثر مما تتفق مع نصف قطر الذرة ، وهذا مما يؤكد تكون الشبكة البلورية من الأيونات .

ولقوة التجاذب بين هذه الايونات اثر كبير في مقاومة الانزلاق لبعض الذرات بجانب البعض الاخر ، لكن اذا مااستخدمت قوة خارجية كافية لتحريك المستويات قليلاً لازاحة مواضع الايونات الموجبة ــ الايونات السالبة ، فان القوى تضعف كثيراً . فبينما تكون البلورة الايونية قوية فمن المحتمل ان تكون هشة وان مرونتها صغيرة جداً .

2 ــ الاواصر التساهمية Covalent Bonds

تتكون هذه الروابط من مساهمة الكترونين في تكوين الاصرة، والبلورات التي تتكون شبكيتها من هذا النوع من الارتباط وفي ثلاثة ابعاد قوية وصلبة وذات نقطة انصهار عالية كما في بلورة الماس وعلى خلاف الاواصر الايونية، فان الاواصر التساهمية لها اتجاهات محددة غير ان البلورات التساهمية تشبه البلورات الايونية في انه لاتوجد مجموعات كبيرة من الذرات تختلف عن الوحدات الاساسية التي تتكون منها الشبكة بحيث يمكن اعتبار البلورة الكاملة كالجزيء.

3 ــ اواصر فاندرفال

تمتاز هذه الاواصر الموجودة في الشبكة البلورية بأنها ذات قوى ربط ضعيفة، فان البلورات الجزيئية تكون رخوة كما ان نقطة انصهارها منخفضة نسبياً كما في اغلب المركبات العضوية وبلورات CCl_4 وثاني اوكسيد الكاربون الثلجي.

4 ــ اواصر هيدروجينية Hydrogen Bonding

من المعروف في كثير من البلورات ان ذرة H قد تنجذب بقوى كبيرة نوعاً ما بذرتين بدلاً. من ذرة واحدة، بحيث يمكن اعتبار وجود قوتين تشد ذرة الهيدروجين احدهما الاصرة الاعتيادية والآخر اصرة هيدروجينية. تدخل الاواصر الهيدروجينية في كثير من البلورات العضوية وغير العضوية وفي تركيب بلورات الثلج وهي ضعيفة نسبياً.

5 ــ اواصر فلزية

تتكون الشبكية البلورية من نوع واحد من الذرات ويكون ترتيب الذرات على شكل رص متقارب للذرات ويكون محكماً، وهنالك نوعان من رص الذرات هما:

(أ) الرص المكعب الضيق.
(ب) الرص السداسي الضيق.

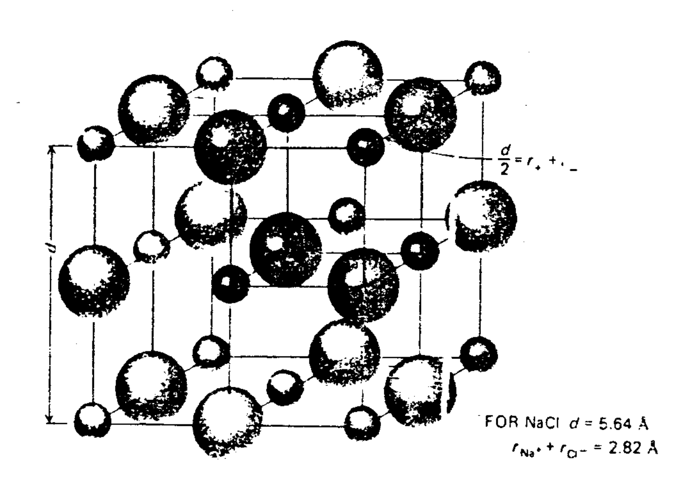
حيث يتبلور النحاس والفضة والخرصين في هيئة الرص من النوع الاول ويتبلور التنكستن من رص النوع الثاني.

ومن مميزات هذا النوع من الارتباط المتماسك القوى ان الفلزات موصلة جيدة للكهربائية وقابلة للطرق ووجود بريق فلزي .

5-7 المنظومات البلورية

ان انتظام التركيب البلوري يدل على فكرة شبكية الفراغ ، حيث ان بلورة (NaCl) كلوريد الصوديوم تتكون من شبكية بالابعاد الثلاثة لايون الصوديوم متداخلة مع الشبكية الفراغية لأيون الكلوريد وان الشبكية الفراغية لملح كلوريد الصوديوم تتكون من تداخل شبكيات Na^+ و Cl^- . تماثل الشبكية المتحدة يحدد تماثل البلورة ككل .

الشبكية الفراغية للبلورة كما في NaCl متكونة من شكل سداسي ثلاثي الابعاد كما في الشكل (7-3) ، يسمى بوحدة الخلية :



الشكل (7-3) : الشبكية الفراغية لبلورة كلوريد الصوديوم .

ان ابعاد وحدة الخلية على المحاور الثلاثة يحدد مظهر البلورة الخارجي والذي على اساسه تم تصنيف الشبكات الفراغية الى اربعة عشر فراغاً كما في الشكل ادناه :

Simple cubic (P)
Body-centered cubic (I)
Face-centered cubic (F)

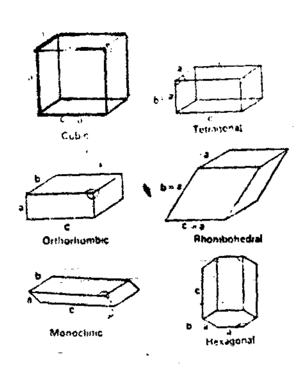
Simple tetragonal (P)
Body-centered tetragonal (I)
Simple orthorhombic (P)
Body-centered orthorhombic (I)
Simple monoclinic (P)
Base-centered monoclinic (C)
Triclinic (P)

FIG. 22-20. The fourteen Bravais lattices.

Base-centered orthorhombic (C)
Face-centered orthorhombic (F)
Rhombohedral (R)
Hexagonal (P)

الشكل (7-4) ادناه:

ان تقسيم الشبكات الفراغية الى اربعة عشرة شبكة فراغية، ادى الى امكانية الخروج بتقسيم للمنظومات البلورية اخذين بنظر الاعتبار التماثلية والمحاور الاحداثية المستخدمة. وقد قسمت المنظومات البلورية الى سبع منظومات وكما في الشكل (7-4) ادناه:



الشكل (7-4): المنظومات البلورية السبع.

المنظومة	المحاور	الزوايا	تركيب البلورة
المكعب	a=b=c	$\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$	NaCl, Ag
رباعي الزوايا والاضلاع	a=b≠c	$\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$	MgF_2 القصدير الابيض
معيني مستقيم	a≠b≠c	$\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$	$HgCl_2$ الكبريت المعيني
احادي الميل	a≠b≠c	$\alpha=\gamma=90, \beta=120^{o}$	الكبريت احادي الميل
السداسي	a=b=c	$\alpha=\gamma=90, \beta=120^{o}$	Mg كرافيت
موشور سداسي منتظم	a=b≠c	$\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$	كالسايت Al_2O_3
الثلاثي الميل	a≠b≠c	$\alpha\neq\beta\neq\gamma=90^{o}$	$CuSO_4.5H_2O$

الجدول (7-1) : المنظومات البلورية السبع

6-7 السعة الحرارية للمواد الصلبة

تعتبر وحدة بلورة العنصر من ابسط تراكيب الحالة الصلبة، على ان يحتوي بلورة العنصر على ذرة واحدة عند كل نقطة من نقاط الهيكل البلوري الصلب. وعلى افتراض ان كل ذرة تسلك كمهتز توافقي بسيط يمتلك ثلاث درجات من الحرية موزعة على المحاور (z , y , x) فان السعة الحرارية عند ثبوت الحجم C_v تساوي :

$$C_v = 3R \qquad \ldots\ldots\ldots(7\text{-}1)$$

حيث (R) يمثل مساهمة كل درجة حرارية على احد المحاور الثلاثة .

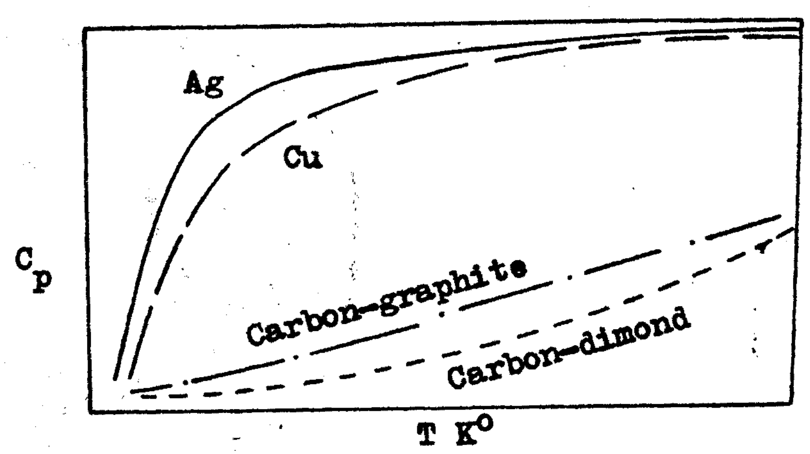
يعتبر قانون دولنغ وبيتت Dulong and Pitts Law من القوانين التي استخدمت في تعيين الاوزان الذرية للعناصر والذي ينص على انه ، عند درجة حرارة الغرفة ، يكون حاصل ضرب الحرارة النوعية تحت الضغط الثابت في الوزن الذري للمادة الصلبة = مقداراً ثابتاً يدعى C_p ويساوي :

$$C_p = 6.4 \text{ Cal / K.gm - atom}$$

وبالرغم من ان العديد من العناصر تحقق هذه القاعدة ، حيث تتراوح قيم C_p بين 6.8-6.1 بوحدات (سعرة / درجة . غرام — ذرة) ، الا انه يعرف عدد غير قليل من الانحرافات الكبيرة عن هذه القاعدة كما في العناصر الخفيفة ولاسيما اللافلزات مثل للبورون (سعرة / درجة غرام — ذرة 2.65 = C_p وللبريليوم 3.93 وللسيليكون 4.78 وللماس 1.46 .

تحافظ السعة الحرارية عند ثبوت الحجم C_v على قيم ثابتة تقريباً وبشكل افضل وتساوي في العديد من العناصر التي يزيد عددها الذري عن $C_v = 3R =$ (19) 0.09 = 5.9 (سعرة / درجة غرام — ذرة) .

ولذا فان السعات الحرارية للعناصر الصلبة الواقعة في مقدمة الجدول الدوري اخفض قيمة من المقدار المذكور اعلاه (0.09 9 . 5) . وبذلك تكون اخفض من القيم المعطاة حسب قانون دولنك وتيت . وبناء على هذه القاعدة فان قيم السعات الحرارية للمواد الصلبة لاتعتمد على التغير في درجات الحرارة ، ولكن الملاحظ انها تتضائل عند خفض درجة الحرارة وكما هو مبين في الشكل (7-5) :



الشكل (5-7) السعات الحرارية للعناصر مع التغير في درجة الحرارة المطلقة

حيث يلاحظ ان قيمة السعة الحرارية للعناصر المبينة في الشكل تقترب من الصفر عند الصفر المطلق، وبالنسبة للعناصر مثل الفضة والنحاس فان قيم السعة الحرارية ترتفع فجائياً مع ارتفاع درجة الحرارة المطلقة حتى تصل مقداراً مساوياً الى $3R = 5.97$ بوحدات سعرة / مول.

اما اللافلزات مثل الكاربون السيليكون فانه تسلك سلوكاً مغايراً، حيث يكون ارتفاع السعة الحرارية مع ارتفاع درجة الحرارة المطلقة ارتفاعاً تدريجياً ولا تصل قيمتها الى (3R) الا عند الدرجات الحرارية المرتفعة. وفي حالة الكاربون فان قيمة السعة الحرارية لا تصل الى (3R) الا عند درجة حرارة (1300 K).

وبناءاً على نظرية انيشتاين التي اعطت معالجة ميكاينكية كمية للسعة الحرارية لبلورة مثالية، والتي افترضت ان كافة المهتزات لها نفس التردد، فأن منحنيات السعة الحرارية (C_v) تجاه الحرارة المطلقة لعناصر مختلفة يجب ان تتطابق عند تقسيم درجة الحرارة المطلقة (T) بما يسمى درجة الحرارة المميزة θ والتي تختلف باختلاف العناصر، حيث تتراوح بين 400 K - 100 للمواد الصلبة التي تقترب قيم سعاتها الحرارية من (6 سعرة / درجة. مول) وعند الدرجات الحرارية العالية. اما بالنسبة لبلورات الماس فانθتساوي (1860 K)، ويعزى هذا الارتفاع في قيمة θ الى ان طيف تردد بلورة الماس يمتد الى ترددات عالية لاتنشط بأكملها عند درجات الحرارة المنخفضة. اما بالنسبة للفلزات كالنحاس والفضة، والتي تعتبر فلزات لينة ولها

درجة انصهار واطئة نسبياً ، فان θ تكون قيمتها واطئة وتساوي 315 K ، 215 K على التوالي ، حيث تمتلك قوى ذرية داخلية ضعيفة ، بينما تكون هذه القوى عالية في بلورة الماس .

وبسبب ضعف القوى الذرية الداخلية للعناصر كالنحاس والفضة فان لذبذباتها الهيكلية (Lattice Vibration) ترددات واطئة والتي تنشط كاملة في درجة حرارة اقل من درجة حرارة الغرفة .

في (1912) وضع العالمان بيتر وديباى (Peter - Debye) نظرية اكثر نجاحاً من نظرية انشتاين والتي افترضت ان المادة الصلبة تمتلك ترددات تتراوح بين الصفر وحتى التردد V_m وتمثل درجة الحرارة المميزة بالمعادلة ادناه :

$$\theta_D = \frac{h\,\nu_m}{k} \qquad ....(7\text{-}2)$$

θ_D درجة حرارة ديباى المميزة

V_m تردد المادة الصلبة ، h = ثابت بلانك ، k = ثابت بولتزمن

وهكذا افترضت نظرية بيتر ـــ ديباى وجود ترددات مختلفة للعناصر المختلفة ، في حين افترضت نظرية انيشتاين وجود تردد واحد ، كما ان السعة الحرارية C_v تقترب من الصفر عند الصفر المطلق ، وتصبح $3R = C_v$ عند درجات حرارة اعلى ، وان درجة حرارة ديباى المميزة تتناسب طردياً مع (T^3) وفق المعادلات التالية :

$$C_v = \left(\frac{12\,R\,\pi^4}{5\,\theta_D^3}\right) T^3 = a\,T^3 \qquad ....(7\text{-}3)$$

وبذلك فان :

$$C_v \,\alpha\, T^3 \qquad ....(7\text{-}4)$$

وتفيد المعادلة (7-3) في حسابات قيم السعات الحرارية لدرجات اقل من 15 K حيث يصعب الحصول على قيم تجريبية .

قام العالم انيشتاين بحساب السعات الحرارية للمواد الصلبة من نظرية

الكم، وتمثل المعادلة التالية السعة الحرارية للمادة الصلبة البلورية الحاوية على عدد ١ افكادروا من الذرات وكما يلي :

$$C_v = 3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/\kappa T} - 1)^2} \qquad ....(7\text{-}5)$$

حيث   تردد الذبذبة

اما السعات الحرارية الجزيئية للمواد المعقدة في الحالة البلورية فتساوي مجموع السعات الحرارية الذرية للعناصر الداخلة في تركيب المادة الصلبة وانها قيم قابلة للجمع، وعلى سبيل المثال، اذا كان جزيء مالمادة مؤلفة من n من الذرات فان سعته الحرارية تساوي :

$$C_v = 5.9\ n \qquad ....(7\text{-}6)$$

وكما هو معروف، من الصعوبة قياس السعة الحرارية للاجسام الصلبة مع بقاء حجمهات ثابتاً، ولهذا السبب يتم حساب C_v من القيم المستخرجة لـ C_p في حالات اخرى، وفي الاجسام الصلبة يمكن استعمال القيم النظرية لـ C_v في ايجاد قيمة C_p . ويكون الفرق $(C_p - C_v)$ كمية صغيرة جداً وهو عادة اقل من (سعرة / غرام ــ ذرة درجة 10.5 n)، (Cal / k.gm - atom) حيث n = عدد الذرات المؤلفة للجزيء الصلب المحسوب من الصيغة الاجمالية .

وباختصار يمكن حساب قيم C_p من العلاقة التالية :

$$C_p = 6.2\ n \qquad ....(7\text{-}7)$$

والقيم الواردة ادناه تمثل السعات الحرارية الذرية لبعض العناصر التي لها سعة حرارية اقل من 6.2 وكما يلي :

S	P	F	O	Si	B	H	C	
5.4	5.4	5.0	4.0	3.8	2.7	2.3	1.8	C_p Cal / K. mol

ويمكن حساب C_p للمركب $CaCO_3$ كالاتي :

ثلاث ذرات اوكسجين $C_p = 3x4$

ذرة كاربون واحدة $C_p = 1.8$

ذرة كالسيوم واحدة $C_p = 6.2$

لذلك فان C_p لكاربونات الكالسيوم تساوي (20) (Cal / K. Mol) في حين تساوي القيمة التجريبية عند درجة حرارة 25 C $Cp = 14.6$ cal/k mol. ومع ذلك فان الاختلاف بين القيم التجريبية والنظرية لايتجاوز اكثر من 12% - 10 .

عند درجة الحرارة المنخفضة جداً، فان الجزء المكون للسعة الحرارية C_p الناجم عن طاقة اهتزاز الذرات والايونات المكونة للشبكة البلورية يصبح صغيراً جداً ولايتجاوز 10^{-3} - 10^{-2}(Cal / k - gm - atom) . ففي درجات الحرارة هذه يظهر في البلورات الفلزية القسم الاخر المكون للسعة الحرارية والذي يعتمد على حركة الالكترونات لذلك فان :

$$C_p = C_p \text{ vib} + C_p \text{ elc.} \qquad \text{..........(7-8)}$$

حيث ان

C_p vib السعة الحرارية الناتجة من طاقة اهتزاز الذرات .

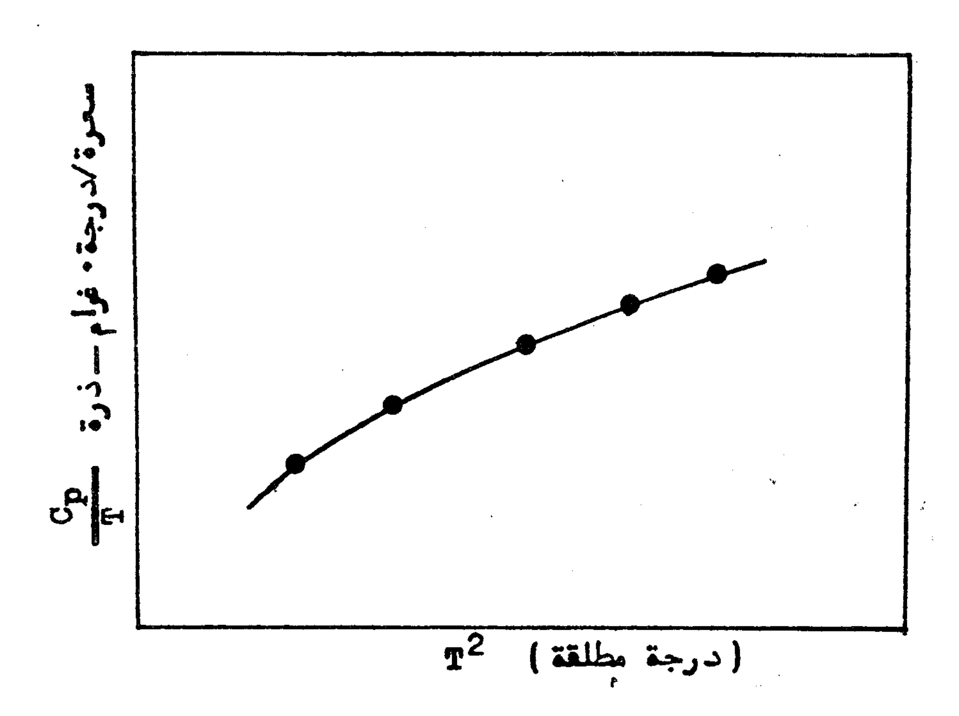
C_p elec السعة الناجمة من حركة الالكترونات .

وحيث انه بالامكان تعيين هذين الجزئين من C_p كل على انفراد وذلك لاختلاف ارتباط كل منهما بدرجة الحرارة اختلافاً كبيراً، حيث ان C_p vib تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة ويتناسب طردياً مع الدرجة الثالثة لدرجة الحرارة، اما . C_p elect. فتتناسب طردياً مع الدرجة الاولى لدرجة الحرارة لذلك فأن :

$$C_p = C_p \text{ vib} + C_p \text{ elec.} = \beta T^3 + \gamma T \qquad \text{..........(7-9)}$$

$$\frac{C_p}{T} = \beta T^2 + \gamma \qquad \text{..........(7-10)}$$

حيث γ, و β تساوي كمية ثابتة ، والمعادلة (7-10) يمكن رسمها بيانياً كما يلي :



الشكل (7-6) رسم علاقة T^2 مقابل $\frac{C_p}{T}$

من الرسم البياني اعلاه يكون ميل الخط المرسوم = β وتقاطعه مع المحور الصادي γ.

وهذه العلاقة (7-10) تسري على الفلزات ذات التوصيلية العالية مثل (Al و Ga و pb و Sn) بالقرب من درجة الحرارة المطلقة O°K . ولايقتصر انطباقها على الفلزات ، بل على المركبات والسبائك مثل VB_2 و VN و GeTe و $SrTiO_3$.

اسئلة الفصل السابع

1 ـ صنف كلا من المواد الصلبة الاربعة الاتية بالنوع الجزيئي التساهمي الايوني او الفلزي :

(أ) كلوريد الريديوم
(ب) النفثالين
(ج) كلوريد السيزيوم
(د) كاربيد التنسكستن

2 ـ جد السعة الحرارية الجزيئية للمركبات ادناه ، استناداً الى طريقة حساب السعات الحرارية الجزيئية :

(أ) كاربونات المغنيسيوم
(ب) كاربونات النحاس

3 ـ كيف تقارن السعة الحرارية عند ثبوت الضغط في الحالات التالية :

(أ) الحالة الصلبة والحالة الغازية .
(ب) الحالة الصلبة والحالة السائلة .
(ج) الحالة السائلة والحالة الغازية .

4 ـ اعط مثالين لبلورات تمتلك الاواصر التالية :

(أ) اصرة ايونية
(ب) اصرة فلزية
(ج) اصرة تساهمية
(د) اصرة جزيئية

5 ـ مالفرق بين البلورات التامة والبلورات غير التامة؟ وما علاقة ذلك بالسعة الحرارية للبلورة؟

6 ـ للكبريت صورة عديدة ، بعبارة اخرى له صور بلورية ، واخرى غير بلورية لماذا؟ وهل بالامكان تحويل الصور البلورية الى صور اخرى غير بلورية؟ وكيف؟

7 ـ تحتفظ بلورة الماس بسعة حرارية واطئة نسبياً حتى في درجات الحرارة العالية؟ اذا ماقورنت ببلورة النيكل الصلب ، لماذا؟

الفصل الثامن

اتزانات الاطوار Phase Equilibria

1-8 اتزانات الاطوار

يعرف الطور بانه ذلك الجزء من المنظومة المتجانس في التكوين الكيميائي والخواص الفيزيائية وينفصل عن باقي الاجزاء المتجانسة الاخرى من المنظومة بواسطة حدود سطحية واضحة. تمثل المنظومة الغازية طوراً واحداً، وهناك طور سائل واحد وطور صلب واحد. كما ان هناك اطوار متعددة للسوائل عندما لايتم امتزاجها وكذا للمواد الصلبة التي اذا تعددت صورها عند اواجدها مع بعضها البعض يقال بانها متعددة الاطوار. فعندما تكون هذه الاطوار متواجدة بصورة متوازنة مع بعضها البعض تكون جهودها الكيمياوية متساوية، وهناك معايير اخرى قيد الجهد الكيميائي للتوازن بين الاطوار مثل درجة الحرارة والضغط. وتعرف مثل هذه الخواص المركزة كما ورد ذكرها في الفصل الاول ضمن تساوي تغيرات الانتروبي تتساوي درجات الحرارة. ومن تساوي طاقات هيلمهولتز الحرة تتساوى الضغوط، ومن تساوي طاقات كبس الحرة تتساوى الجهود الكيمياوية بالمقابل.

هناك انواع مختلفة من توازنات غير متجانسة مثل التبخر والتسامي والانصهار والانتقال من طور صلب الى آخر، وقابلية ذوبان المواد الصلبة والسوائل والغازات في بعضها البعض، وضغط بخار المحاليل، وتوزيع المذابات بين الاطوار. وقد تم التوصل الى هذه الحالات بطرق مناسبة. وهذه الطرق تشمل معادلة كلابيرون وكلوزيوس ـــ كلابيرون وقانون راؤولت وقانون هنري وثوابت التوازن وقانون التوزيع. ووجد بانه من الممكن معالجة كل التوازنات غير المتجانسة من وجهة نظر موحدة تعتمد على مبدأ يطلق عليه قاعدة الطور.

قاعدة الطور Phase Rule

هناك بعض المفاهيم التي تستند عليها هذه القاعدة ينبغي معرفتها قبل الخوض في الموضوع وهي كالتالي:

(أ) درجات الحرية Degres of freedom

يمكن تعريف درجات الحرية (ويطلق عليها احياناً بالتغاير Variance) بانها اصغر عدد من المتغيرات المستقلة مثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز والتي يجب معرفتها لغرض تحديد المتغيرات الباقية للمنظومة بصورة كاملة، ولفهم مغزى درجات الحرية للمنظومة نأخذ مثلاً كثافة الماء السائل التي لابد من تحديد ومعرفة الظروف التي تقاس عندها كدرجة الحرارة والضغط، فكثافة الماء بدرجة حرارة 10 مْ وضغط ١ جو تكون 0.99973 غم/سم^3 فالتصريح بكميات كثافة الماء عند درجة 10 مْ بدون ذكر الضغط لاتحدد حالة الماء اذ يمكن ان يكون الماء بدرجة حرارة 10 مْ في اي ضغط، فعليه لاعطاء الوصف الكامل لحالة الماء ينبغي تعيين متغيرين بالنسبة للطور السائل ويقال بانه يمتلك درجتي حرية او ثنائي التغاير. وعندما يتواجد الماء السائل والجليد معاً في حالة توازن فيتم تعيين درجة الحرارة والكثافتين بواسطة الضغط فقط. فعندما نقول ان الجليد والماء في توازن عند ضغط ١ جو فلا يمكن ان تكون درجة الحرارة غير درجة الصفر المئوي وكثافتاهما معروفتان. وفي مثل هذه الحالة توصف المنظومة بمتغير واحد او بدرجة حرية واحدة ويقال للمنظومة بانها احادية التغاير Monovariant.

2 ـــ عدد المكونات Number of components

ويعرف بانه اصغر عدد من اصناف المكونات المستقلة المتغيرة التي تكتب بدلالتها معادلات الصيغ المعبرة عن تكوين كل من الاطوار المحتمل حصولها. لنأخذ مثلاً منظومة الماء، حيث يمكن ان تتواجد في الطور السائل والصلب والبخار وتكون مكونة كل طور هي H_2O، فهي اذن منظومة احادية التكوين، كذلك يمكن القول بان اصغر عدد للمكونات الضرورية لوصف تكوين كل اطوار منظومة ملح الطعام ـــ الماء هو اثنان وان المنظومة ثنائية التكوين، كذلك الحال بالنسبة لمنظومة

كبريتات الصوديوم ــ الماء فكل اطوارها الممكن وجودها هي اللامائية والتي تحتوي على سبع جزيئات من ماء التبلور او عشرة او محاليل Na_2SO_4 في الماء او الجليد او البخار. هذا بالنسبة للمكونات التي لايحصل فيها تفاعل. اما في حالة التفاعل الذي يؤدي الى التوازن فتكون الحالة اكثر تعقيداً. فلو اخذنا التفاعل مثل:

$$A + B \leftrightarrow C + D$$

فتكون عندئذ تراكيز A و B و C، و D غير مستقلة عن بعض عند حالة التوازن. فدالة كبس الحرة للمواد المتفاعلة تساوي دالة كبس الحرة للمواد الناتجة، وعليه هناك معادلة اخرى تختص بالجهود الكيمياوية وهي:

$$\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D$$

يجب تحقيقها وتكون مقيدة للحرية، حيث يصبح لها عدد درجات الحرية منقوصاً واحداً او بمقدار r اذا كان هناك r من التفاعلات في حالة التوازن. وبهذا الصد ينبغي كذلك تحديد علاقة صنف المكونة بالتوازن. اذ ان مجرد احتمال وجود التوازن لايكفي، فبمثلاً اذا كانت منظومة مكونة من H_2 و O_2 وبخار الماء فهي اذن منظومة ثلاثية التكوين تحت الظروف الاعتيادية وحتى ولو كانت الاصناف الثلاثة تحت ظروف اكثر تطرفاً فهي ما تزال تكون متوازنة. والسؤال هنا هل ان كل اصناف المكونات تحتسب كعدد مكونات لغرض ايجاد التغاير؟ ونفس الشيء بالنسبة لمنظومة مكونة من $CO_2, MgO, MgCO_{3(s)}$ او $CO_{2\,(s)}, CaO_{(s)}, CaCO_{3(s)}$ فلا بد من التمييز بين عدد اصناف المكونات وعدد المكونات التي تدخل في حساب قاعدة الطور. فبالنسبة لمنظومة O_2, H_2 و H_2O اذا كانت المكونة كلها تتواجد في الطور الواحد فيكون عدد مكوناتها ثلاثة. وفي حالة الكربونات يكون CO_2 الصنف الوحيد الذي يتواجد في الحالة الغازية في التفاعل الذي يتجه نحو التوازن، فيكون عدد المكونات اثنان. ولكن لو اخذنا التفاعل $HN_4Cl \leftrightarrow NH_3 + HCL$ فان عدد المكونات يكون واحداً لان NH_4CL يتواجد في الطورين.

هناك ضرب آخر من المنظومات مثل الماء والكحول وحيث يمكن ان يتكون ثنائي الجزيئة (الدايمر) ويمكن اعتبار عدد اصناف هذه المنظومة ثلاثة، ولكن عدد المكونات اثنان. وبالعكس في حالة الملح NaCl في الماء وحيث يتواجد الملح

بشكل ايونين Na^+ و Cl^- فيكون عدد الاصناف ثلاثة، ولكن عدد المكونات اثنان .

من كل ما تقدم يمكن تحديد عدد المكونات من العلاقة التالية :

$$C = s - 1$$

حيث s عدد الاصناف التي تدخل في التفاعل او معادلات التوازن معينة والضغط الذي يثبت بصورة تلقائية، يوصف هذا النظام بغير المتغير .

2-8 اشتقاق قانون الطور

اذا اتخذنا منظومة تحتوي على عدد من الاطوار P وعدد من المكونات C . واذا افترضنا ان الطور يحتوي على مكونات عددها C . فان محتوياته يمكن التعرف عليها بـ (C-1) من التراكيز . مثلاً اي بواحد اقل من العدد الكلي لان التراكيز المجهولة يمكن التعرف عليها من معرفة العلاقة وهي $\sum x_i = 1$ حيث x_i تمثل الكسور المولية للمكونات i . لذلك فان مجموع التراكيز التي يجب معرفتها للمنظومة هو (C-1) لكل طور او P (C-1) من التراكيز، وهناك متغيران اخران يجب التعرف عليهما وهما الضغط ودرجة الحرارة ولذلك فان المجموع الكلي لعدد المتغيرات يكون 2 + P (C-1) . وفي حالة اعتبار الضغط او درجة الحرارة ثابتاً فان عدد المتغيرات او درجات الحرية يكون P(C-1) + 1 . ومن ناحية اخرى في حالة وجود تأثير اخر كان يكون المجال المغناطيس فان عدد المتغيرات او عدد درجات الحرية يكون PC-1) + 3 .

الان يجب اعتبار حالات التوازن بين الاطوار، حث يتساوى **الجهد** الكيميائي μ لكل مكونة اي ان μ (الطور 1) = μ_i (الطور 2) = μ_i (الطور P) ومع وجود عدد المكونات الذي سيكون كل منها C في حالة توازن بين هذه الاطوار البالغ عددها P فان هناك **(P-1)** من التوازنات لكل مكونة، عليه يكون عدد علاقات التوازن لكل المكونات C(P-1) . وعلى سبيل المثال ففي حالة وجود طورين وفي حالة وجود علاقة توازن لكل مكون لذلك **فانه توجد C(P-1)**

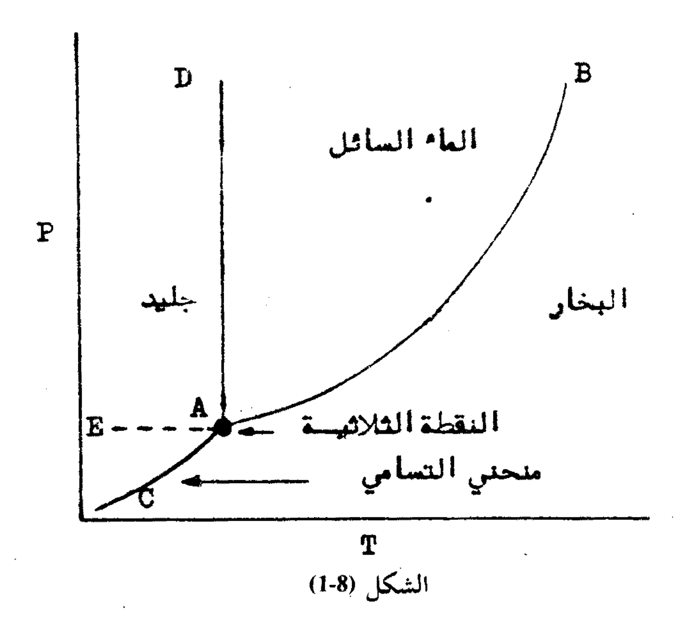
علاقة توازن لذلك فان درجات الحرية يكون مجموع عدد المتغيرات مطروحاً منه مجموع عدد التوازنات والعلاقات بين هذه المتغيرات . وان عدد المتغيرات او درجات الحرية F يمثل عدد المتغيرات التي يجب معرفتها لاجل تعريف النظام كلياً ، لذلك فانه في حالة نظام ، والذي فيه تكون درجة الحرارة والضغط والتراكيز هي المتغيرة فقط فان F يكون :

$$F = [P(C-1) + 2 - C (P-1)] = C - P +2 \quad ....(8-2)$$

ينبغي قبل دراسة اية منظومة حساب التغاير الذي يعطي الابعاد الفراغية لها وعلى ضوئها يمكن وضع مخططات التوازن كأن تكون احادية او ثنائية التكوين ويمكن ان نستقريء من المعادلة (8-2) انه كلما كان عدد المكونات اكبر كلما ازداد عدد درجات الحرية او التغاير وكلما ازداد عدد الاطوار كلما كان عدد المتغيرات اقل .

3-8 مخطط الطور لمنظومة احادية التكوين

Phase diagram for one-component system



الشكل (8-1)

ان النقاط على امتداد الخط AB ، تمثل الحالة التي يكون كل من الماء والبخار في حالة توازن . عند الضغط ودرجة الحرارة عند النقاط اسفل الخط فان السائل يكون قد تبخر كلياً وتكون هذه المنطقة منطقة بخار . اما في المنطقة الواقعة اعلى الخط AB فان البخار يتحول كلياً الى سائل . وتمثل النقطة B الحد الاعلى لمنحنى التبخر . وهي النقطة الحرجة التي نحصل عليها عند درجة °374 وضغط 218 جو للماء . فوق درجة الحرارة هذه يكون من الصعب تمييز طوري السائل والبخار عن بعضهما . اما الخط AC فهو منحنى التسامي ، حيث يقع الجليد فوق هذا الخط والبخار تحته . وهنا على امتداد الخط فقط تكون حالة توازن بين البخار والجليد الصلب . وهناك المنحني AE المنقط على امتداد المنحني AB يمثل حالة يبرد الماء فيها بصورة خارقة (Super cooled) . اما المنحني AD فهو يوضح اعتماد درجة انصهار الجليد على الضغط وهو يمثل حالة التوازن بين السائل والصلب . يلاحظ كذلك ان الخط AD يقترب باتجاه احداثي الضغط P عند ازدياده خلافاً لما تسلكه معظم المواد ، ويرجع السبب الى ان الماء السائل يشغل حجماً صغيراً بالمقارنة مع حجم الماء المنجمد ولذلك حسب قاعدة لي شاتيلية نتوقع ان زيادة الضغط ستصهر الجليد ويميل التوازن الى الحالة السائلة ويؤدي هذا الى انخفاض درجة حرارة الانجماد . كما يمكن ملاحظته من الشكل (8-1) .

ان تطبيق قاعدة الطور على الماء يمكن توضيحه بالاعتماد على المخطط المذكور ، حيث توجد المناطق الثلاث ، الجليد والماء السائل ، والبخار المنفصلة عن بعضها فيزيائياً ، فكل طور يتكون من مكونة واحدة هي الماء . ويلزم متغيرين اخرين لاعطاء وصف كامل للمنظومة وهما الضغط ودرجة الحرارة وبهذا تصبح قاعدة الطور :

$$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

وعلى هذا الاساس يكون عدد المتغيرات (2) .

اما حالات التوازن التي تنشأ بين طورين مثل الماء السائل وبخاره او الماء السائل والجليد ، او الجليد والبخار فان وضعها يعتمد على تحديد احد المتغيرين ، الضغط او درجة الحرارة . ويبين الخط الفاصل بين اي طورين انه اذا ثبتت احدهما فان المتغير الاخر يكون المنظومة في مكان ما على خط طور التوازن . وبذلك تعطي قاعدة الطور :

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

وصفاً لهذا السلوك . ويبين الشكل (8-1) المنحنيات AB و AD او AC التي تمثل حالات التوازن بين كل طورين اثنين . وعندما تكون هناك ثلاثة اطوار في حالة توازن فليس من الضروري معرفة درجة الحرارة او الضغط لانه توجد هناك درجة حرارة واحدة وضغط واحد يسمح لتواجد الحالات او الاطوار الثلاثة في توازن واذا ما ارتفعت درجة الحرارة عند ضغط ثابت فان الماء السائل والجليد سوف ينقلا الى الحالة البخارية وسوف تكون هناك الحالة الغازية فقط . واذا انخفضت درجة الحرارة نحصل على حالة الماء والجليد فقط . كذلك عند زيادة الضغط عند درجة حرارة ثابتة فان البخار سوف يتكثف الى الحالة السائلة واذا انخفض الضغط فان السائل والجليد سوف يتحولان الى الحالة البخارية .

ان عدد المتغيرات F يكون مساوياً الى الصفر لانه توجد ثلاثة اطوار ومكونة واحدة ، واستناداً الى قانون الطور :

$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

وان النقطة هذه تسمى النقطة الثلاثية .

الفصل التاسع

التوازن الكيميائي Chemical Equilibria

1-9 المقدمة

ان الوجود الانساني يعتمد الى حد كبير على التغييرات الكيميائية والفيزيائية، سواء كانت هذه التغييرات خارجية وتؤثر علينا بشكل مباشر او غير مباشر، او سواء حدثت هذه التغييرات داخل اجسامنا وضمن خلايانا الحية.

في الفصول السابقة طبقنا الدينمية الحرارية على العمليات الفيزيائية وسنحاول في هذا الفصل تطبيق الدينمية الحرارية على التفاعلات الكيميائية. ان هدف الدينميك الحراري منحنا اطاراً نظرياً يمكن بواسطته ان نفسر التغييرات الكيميائية واتجاهاتها ونقطة التوازن التي يمكن ان يصلها التفاعل في ظروف معينة. ان الكثير من هذه التفاعلات والتوازنات تحدث في الغازات والمحاليل المثالية وغير المثالية وفي التراكيب البلورية، وتؤثر على هذه الحالات قوى تجاذب متعددة يمكن ان تكون ذات تأثيرات مختلفة على التوازن.

2-9 الدينمية الحرارية للغازات المثالية

Thermodynamic of ideal gases

تناولنا في الفصل الرابع مدخلاً الى الجهد الكيميائي وسنطور في هذا الفصل استخدام هذه الدالة في التوازنات الكيميائية. ويمكن التعبير عن الجهد الكيميائي لمادة نقية بالطاقة الحرة لكبس المولارية G. ومن الممكن كتابة المعادلتين التاليتين:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \qquad \text{..........(9-1)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V} \quad ....(9\text{-}2)$$

وباستعمال المعادلة العامة للغازات المثالية :

$$PV = nRT \quad ....(9\text{-}3)$$

$$P\bar{V} = RT$$

$$\bar{V} = \frac{RT}{P}$$

وبتعويض المعادلة (9-3)) في (9-2 ينتج :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \quad ....(9\text{-}4)$$

عند تكامل المعادلة من الضغط القياسي الى اي ضغط بالشكل :

$$\int_{\mu_o}^{\mu} d\mu = RT \int_{P_o}^{P} \frac{dP}{P} \quad ....(9\text{-}5)$$

تصبح بالشكل

$$\mu - \mu_o = RT \ln \frac{P}{P^o}$$

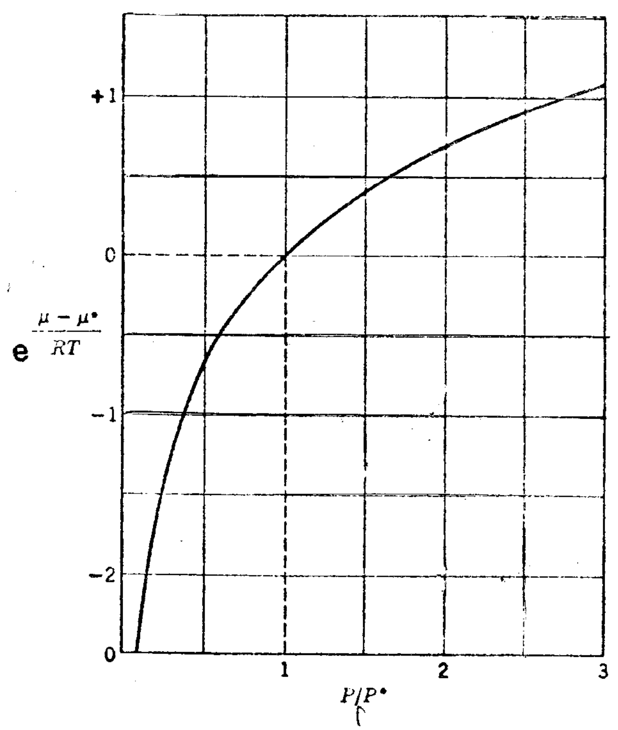
او

$$\mu - \mu^o + RT \ln \frac{P}{P^o} \quad ....(9\text{-}6)$$

ويمكن اعادة تنظيم المعادلة (9-6) بالشكل :

$$\frac{\mu - \mu^o}{RT} = \ln \frac{P}{P^o} \quad ....(9\text{-}7)$$

ويوضح الشكل (9-1) العلاقة ما بين الجهد الكيميائي لغاز مثالي والضغط عندما يكون الضغط القياسي مساو لجو واحد



الشكل (9-1) : اعتماد الجهد الكيمياوي لغاز مثالي على ضغط الغاز .

3-9 الانتروبي والتوازن Entropy and Equilibrium

قبل الدخول الى موضوع التوازنات لابد لنا من تحديد اهمية بعض دوال الدينمية الحرارية واولهما التغير في الالتروبي ΔS اذ انها تمنحنا رؤية موحدة تغطي وتفسر التغييرات الفيزيائية والكيميائية ، وقد اوضحنا سابقاً بان الانتروبي للمنظومة المعزولة يكون :

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{..........(9-8)}$$

وتعني بالمنظومة المعزولة ، ذلك الجزء الذي تكون فيه الطاقة الداخلية والحجم ثابتين ، لذلك فان الانتروبي في هذه الحالة اما ان يبقى ثابتاً او يزداد ، وعندما يبقى ثابتاً فان المنظومة في حالة توازن . اما اذا تغيرت حالة المنظومة فان الانتروبي التابع لها سيزداد . ان الامر المهم ملاحظته ان القانون الثاني يبين ان هنالك زيادة في انتروبية المنظومات وتكون محدودة فقط بالنسبة للمنظومات المعزولة . اذ ان جسم الانسان والحيوان عبارة عن منظومات شديدة التعقيد وعالية الانتظام ، وتعتبر منظومات مفتوحة لذلك

فالقانون الاول يطبق عليها ، بل يمكن ان يطبقه على هذه المنظومات كجزء من المحيط لذلك فان اجسامنا عندما تتجه نحو التعقيد فانها تاخذ من حولها المواد عالية التنظيم وتفرز للمحيط المواد الاقل انتظامية .

4-9 حالة التوازن الكيمياوي Chemical Equilibrium

ان من الضروري النظر الى حالة التوازن من ناحية داينمية ، فعندما نتكلم عن توازن ما بين طور البخار وطور السائل فان هذه الحالة تبدو على صعيد الحالة العيانية (Macroscop) حالة ثابتة ، في حين انها على صعيد الحالة المجهرية (Miorscop) حالة داينمية ، اذ ان جزيئات السائل والبخار في حركة مستمرة لذلك فان بعض جزيئات البخار ستتكثف ، في حين ستتبخر من داخل السائل لتتحول الى بخار ولو اخذنا التفاعل التالي :

$$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2HCl$$

لوجدنا عند وصوله الى حالة التوازن فان الحالة تبدو وكانها ثابتة ، غير ان الحقيقة هي غير ذلك ، اذ ان بعض جزيئات الهيدروجين والكلور ستتحدان لتكونان بخار كلوريد الهيدروجين الناتج بدوره سيتفكك الى جزيئات الكلور والهيدروجين .

لقد تنبه الى هذا الواقع العالمان النرويجيان كولدبير ج ، وخاجة Guldberg and Waage وقاما بوضع قانون رياضي يعبر عن هذه الحالة في عام 1863 عندما درسا التفاعل التالي :

$$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

ووضعا القانون التالي :

$$V_f = k_f \ [H] \ [I_2]$$

حيث حيث (H_2) و $[I_2]$ تمثلان الكتلتان (active masses) لناتجي التفاعل الهيدروجيني واليود على التوالي . وان k_f ثابت سرعة التفاعل . وقد اطلق على هذا التفاعل بالتفاعل الطردي كما تدل عليه اللواحق السفلى لكل من سرعة التفاعل V_f

وثابت سرعة التفاعل K_f . كما وجد هذان العالمان ان سرعة التفاعل في الاتجاه المعاكس V_r يتناسب طردياً مع مربع الكتلة الفعالة لمادة التفاعل HI اي ان :

$$V_r = k_r\ [HI]^2$$

حيث K_r ثابت سرعة التفاعل العكسي او الرجوعي . وعندما تصل الكتل الفعالة للمواد الناتجة والمتفاعلة الى قيم ثابتة والتي تمثل حالة التوازن تتساوى سرعتا التفاعلين الطردي والعكسي او الرجوعي ومنها تمكنا من الحصول على صيغة التوازن التالية :

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_r} = \frac{[HI]^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} \qquad ....(9\text{-}9)$$

حيث اللاحقة السفلى تدل على حالة التوازن .

5-9 تفسير طاقة كبس الحرة
Interpretation of Gibbs Free Energy

لو رجعنا الى المعادلة التالية :

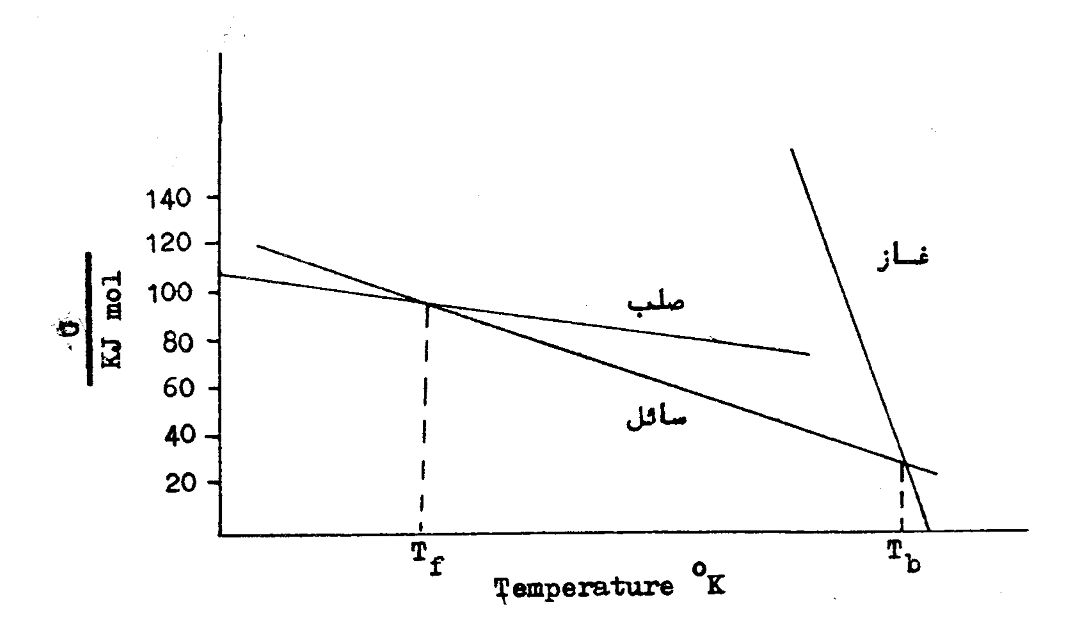
$$dG = -\ SdT + \bar{V}dP \qquad ....(9\text{-}10)$$

لوجدنا ان هذه المعادلة هي الاساس لاستخدام طاقة كبس الحرة كمعيار لتوازن المنظومة في درجة حرارة وضغط ثابتين . ولو اخذنا الظروف التي يكون فيها الضغط ثابتا اي ان $dp = o$ ودرجة الحرارة ثابتة اي ان $dT = o$ وبتعويض قيمتي هذين التفاعلين في المعادلة (10-9) ينتج ان :

$$dG = 0 \qquad ....(9\text{-}11)$$

اي ان اي تغيير في المنظومة عند التوازن وفي درجة حرارة وضغط ثابتين يعطينا تغيراً لطاقة كبس الحرة مساوياً للصفر . وسنتناول الان تطبيق دالة كبس الحرة لتغير الاطوار لمادة الرصاص والشكل (2-9) يوضح العلاقة ما بين طاقة كبس الحرة

لحالتها الصلبة والسائلة وفي درجات حرارة معينة :



الشكل (9-2) : انخفاض طاقة كبس الحرة مع ازيادة درجة الحرارة للرصاص الصلب والسائل والبخار.

لاية منظومة عند التوازن في درجة حرارة وضغط ثابتين فان اي تغير في المنظومة يجب ان يستوفي الشرط $dG = O$ وهذا يعني بان طاقة كبس الحرة لمنظومة معينة عند درجة حرارة وضغط ثابتين لكي تصل الى حالة التوازن. اما ان تقترب قيمتها من النهاية الدنيا (Minimum) او النهاية العظمى (Maximum)، وحسب العلاقة $\Delta G \leq 0$ فأن من الواضح بان اوطأ قيمة كبس الحرة هي التي تستوفي شروط التوازن، لأن G تقل في تغير تلقائي لمنظومة عند درجة حرارة وضغط ثابتين. يلاحظ من الشكل (9-2) ان الحالة السائلة او المنصهرة للرصاص تقع بين الحالتين الصلبة والبخارية، حيث تكون اكثر ثباتاً واستقراراً من الحالة الصلبة فعند خفض

درجة الحرارة دون درجة الانصهار Tfuss تكون قيمة طاقة كبس الحرة اوطأً من نظيرتها الحالة السائلة او المنصهرة . اي تكون الحالة الصلبة في هذه المنطقة اكثر ثباتاً واستقراراً اما المنصهر الذي تعتبر درجة حرارته درجة الغليان عند التسخين فواصح ان طاقة كبس الحرة التابعة له في هذه المنطقة تكون اعلى من الحالة البخارية اي ان الحالة البخارية للرصاص تكون اكثر استقراراً من الحالة المنصهرة فوق درجة الغليان .
من هذه المنحنيات يمكن تخمين قيمة الانثروبي لكل حالة وتكون كالاتي :

$$Sm_{(g)} > Sm_{(l)} > Sm_{(s)}$$

حيث ان

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T}\right]_P = - Sm$$

وهذه المعادلة هي نفس المعادلة (9-1) التي تعبر عن تغير الجهد الكيمياوي بالنسبة الى التغير في درجة الحرارة . ووفقاً لشروط التوازن تكون قيمة طاقة كبس الحرة للحالة الصلبة عند درجة الانصهار مساوية لنظيرتها في الحالة المنصهرة عند نفس درجة الانصهار ايضاً اي ان :

$$Gi\ (solid) = Gi\ (liquid)$$

كذلك تكون :

$$G'i\ (liquid) = G'_{(g)}$$

عند درجة الغليان .

مثال :
احسب التغير في طاقة كبس الحرة لتحول مول واحد من الماء في درجة الغليان تحت ضغط واحد جو الى بخار في نفس درجة الغليان البالغة 100 مْ .

الحل :

يمكن استعمال المعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

حيث تتم عملية التبخر في درجة حرارة ثابتة التي هي 100مْ . وبما ان العمليتين اجريت تحت ظروف الضغط الثابت فان التغير في الانثالبي يجب ان يعادل الحرارة

التي امتصت من قبل الماء اثناء هذه العملية فان :

$$\Delta H = \Delta H_{vap}$$

اما تغير الانثروبي فيكون كما يلي :

$$\Delta s = - \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

اي ان

$$T\,\Delta S = - \Delta H_{vap}$$

وبتعويض المعادلتين (b), (c) في المعادلة (a) ينتج :

$$\Delta G = \Delta H_{vap} - \Delta H_{vap} = 0$$

تبين هذه المعادلة ان طاقة كبس الحرة تحول مول واحد من الماء عند درجة غليانه الى مول واحد من البخار تساوي صفراً . ان من المهم الانتباه الى اشارة G فعلى سبيل المثال :

$$S\ (rhom) + O_{2\ (g)} = SO_{2\ (g)}\ \Delta G_{298} = -71.790\ Kcal/mol$$

ان اشارة ΔG تدل على ان هذا التفاعل ينحو باتجاه التلقائية اي ان القوة هي باتجاه دفع التفاعل من اليسار الى اليمين وبالتالي فان هذا التفاعل يولد طاقة مساوية لـ G تفترق عن الصفر . اما اذا كان اتجاه التفاعل من اليمين الى اليسار فان اشارة G تصبح موجبة ويكون التفاعل غير تلقائي ومن الضروري ان يمتص التفاعل شغلاً مساوياً لقيمة G من اجل ان يستمر في الاتجاه الذي ترغب فيه كان يكون من اليمين الى اليسار لذلك من الممكن ان نكتب معايير التوازن Criteria of equilibrium كالاتي :

$A + B \longrightarrow C \qquad \Delta G = -\ Value$ (التفاعل تلقائي)

$A + B \longrightarrow C \qquad \Delta G = +\ Value$ (التفاعل غير تلقائي)

$A + B \leftrightarrow C \qquad \Delta G = 0$ (حالة توازن)

6-9 اعتماد الطاقة الحرة على الضغط ودرجة الحرارة :
Dependence of Gibbs Free Energy on Pressure and Temperature

كما بينا سابقاً ان ΔG دالة حالة وعليه من الممكن كتابة العلاقة التالية :

$$dG = (\frac{\partial G}{\partial P})_T\, dP + (\frac{\partial G}{\partial T})_P\, dT \qquad (9\text{-}12)$$

المشتقة من المعادلة

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \qquad \text{..........}(9\text{-}13)$$

واذا كان الشغل الوحيد هو شغل ضغط حجم وان كلا من الانثروبي والحجم ثابتين في منظومة معزولة ، حيث $dU =$ صفراً

يمكن ان تتحول المعادلة (9-22) الى

$$dG = V\, dP - SdT \qquad \text{..........}(9\text{-}14)$$

وبمقارنة المعادلة (9-14) مع معادلة (9-12) لنحصل على المعادلة التي المحنا اليها في مناقشة تحول الرصاص بين الحالتين الصلبة والسائلة :

$$(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -\, S \qquad \text{...........}(9\text{-}15)$$

$$(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V \qquad \text{..........}(9\text{-}16)$$

7-9 حساب ΔG Gibbs Free Energy Calculation

من معادلة (9-16) لنحصل على

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} V\, dP \qquad \text{..........}(9\text{-}17)$$

فمن القانون العام للغازات المثالية :

$$V = \frac{nRT}{P}$$

وبتعويض قيمة V في المعادلة (9-17) ينتج مايلي :

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad ....(9\text{-}18)$$

هذه المعادلة صالحة حساب ΔG للغازات . اما بالنسبة للمواد في حالتها السائلة والصلبة فان التغير في الحجم يكون صغيراً جداً وتصبح المعادلة (9-13) بالشكل الاتي :

$$\Delta G = V (P_2 - P_1) \qquad ....(9\text{-}19)$$

هذا ويمكن الحصول على قيم طاقة كبس الحرة القياسي للتكوين للمواد الكيميائية من جداول خاصة كما مدرج في (جدول 9-1) .

من الممكن استخدام هذه القيم للوصول الى قيم ΔG^o لمواد مجهولة ، فعلى سبيل المثال من الممكن حساب طاقة كبس الحرة للتفاعل التالي باستخدام طاقة التكوين للمواد المتفاعلة والمتكونة :

$$H_2C = CH_{2(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrow CH_3CH_{3(g)}$$

جدول (9-1) : قيم الدينمية الحرارية للمواد في حالتها القياسية في 298.15 K .

Substance	ΔH_f^o (kJ mol^{-1})	So (JK^{-1} mol^{-1})	ΔG_f^o (kJ mol^{-1})	C_P^o (Jk^{-1} mol^{-1})
Ag(c)	0.0	42.7	0.0	25.5
AgBr(c)	-100.4	107.1	-96.9	52.4
AgCl(c)	-127.1	96.2	-109.8	50.8
$AgNO_3$ (c)	-124.5	141	-33.6	93.1
Al(c)	0.0	18.3	0.0	24.3
Al_2O_3 (c)	-1676	50.9	-1583	79.0
B(c)	0.0	5.86	0.0	12.0
B(g)	570	143	530	20.8
B2H6(g)	31.4	233	82.3	56.4
B_2O_3 (c)	-1273	54.0	-1194	62.3
BN(c)	-251	14.8	-225	12.4
Ba(c)	0.0	62.8	0.0	–
$BaCl_2$ (c)	-859	124	-811	83.5
BaO	-554	70.4	-526	45.3
Be(c)	0.0	9.54	0.0	17.8
Be(g)	320	136	290	20.8
BeO(c)	-610	14.1	-580	25.4
Br_2 (l)	0.0	152	0.0	–
Br_2 (g)	30.90	245.3	3.08	36.0
C(graphite)	0.0	5.73	0.0	8.64
C(g)	716.7	157.99	671.3	20.8
CO(g)	-110.41	197.91	-137.15	29.1
CO_2 (g)	-393.51	213.64	-394.38	37.1
CS_2 (l)	89.58	152	65.0	77.0
Ca(c)	0.0	41.4	0.0	26.3
CaF_2 (c)	-1220	68.9	-1168	67.0
$CaCl_2$ (c)	-796	104.6	-748	72.8
CaO(c)	-635	39.7	-604	43.1
$Ca(OH)_2$ (c)	-986	83.4	-898	87.5
CaC_2 (c)	-59.0	70.7	-64.3	62.4
$CaCO_3$ (c)	-1205	91.7	-1127	81.9
Cl_2 (g)	0.0	223	0.0	33.9
Co(c)	0.0	30.0	0.0	24.6
CoO(c)	-239	53.0	-215	52.7
Cr(c)	0.0	23.6	0.0	23.2
Cr_2O_3 (c)	-1140	81.2	-1060	104.5
Cu(c)	0.0	33.1	0.0	24.5
Cu_2O(c)	-171	92.4	-141	69.9
CuO(c)	-156	42.6	-128	44.4
CuS(s)	-52.3	66.8	-52.8	47.7
$CuSO_4$ (c)	-770	113	-672	101
$CuSO_4.5H_2O$(c)	-2280	305	-1880	281
F_2 (g)	0.0	203	0.0	31.5
Fe(c)	0.0	27.3	0.0	25.2
$Fe_{0.947}$ O(c)	-266	57.5	-244	35.9
Fe_2O_3 (c)	-824	87.4	-742	105

* Data are manily from G.N. Lewis and M.Randall ,Thermodynamics ,2nd ed. revised by K.S. Pitzer and L.Brewer (New York : McGraw Hill Book Company, 1961),with amended tables though cortesy of Professors Pitzer and Brewer; and O.Kubaschewski and C. B. Alcok, Metallurgical Thermochemistry ,5th ed. (Oxford: Pergamon Press, 1979).

Substance	ΔH_f^o (kJ mol^{-1})	S^o (JK^{-1} mol^{-1})	ΔG_p^o (kJ mol^{-1})	C_p^o (JK^{-1} mol^{-1})
Fe_3O_4(c)	-1119	146	-1016	152
FeS(c)	-100	60.3	-105	54.6
Ge(c)	0.0	31.1	0.0	23.3
GeH_4(g)	90.8	217	113	–
H_2(g)	0.0	130.0	0.0	28.8
H(g)	217.97	114.6	203.27	20.8
HBr(g)	-36.23	198.6	-53.3	29.1
HF(g)	-271.1	173.7	-273.2	28.5
HI(g)	26.5	206.4	1.87	29.2
HCN(g)	134.7	202	124.2	35.9
HNO_3(l)	-173.2	156	-80.0	110
H_2O(l)	-285.84	69.44	-237.04	75.3
H_2O(h)	-241.83	188.72	-228.59	33.6
H_2O_2(l)	-187.6	109.5	-120.2	–
H_2S(g)	-20.6	206	-33.6	34.0
Hg(l)	0.0	75.9	0.0	27.8
Hg(g)	60.8	174.8	31.9	20.8
HgCl(c)	-132.6	96.2	-105.4	50.9
I_2(c)	0.0	117	0.0	55.0
I_2(g)	62.42	261	19.5	36.9
K(c)	0.0	64.6	0.0	29.2
K(g)	89.2	160	60.8	20.8
KCl(c)	-436.7	82.5	-409	51.5
KI(c)	-328	106.4	-323	52.0
Li(c)	0.0	29.3	0.0	23.6
Li(g)	159	139	126	20.8
LiF(c)	-615	35.6	-586	44.7

LiCl(c)	-408	59.3	-384	**50.2**
LiH(c)	-90.0	20.1	-67.8	–
Mg(c)	0.0	32.7	0.0	**23.9**
$MgCl_2$(c)	-641.4	89.5	-592	71.3
$MgSO_4$(c)	-1285	91.6	-1171	98
Mn(c)	0.0	32.0	0.0	26.3
MnO_2(c)	-520	53.1	-465	54.0
N_2(g)	0.0	191.5	0.0	29.1
N(g)	472.7	153.2	455.6	20.8
NH_3(g)	-45.9	192.5	-16.3	35.7
NH_4Cl(c)	-315	94.6	-203	84.1
N_2O(g)	82.05	220	104	38.6
NO(g)	90.8	211	87.0	29.9
NO_2(g)	33	240.5	51.1	37.9
N_2O_5(g)	11.3	346	118.0	
Na(c)	0.0	51.2	0.0	28.4
Na(g)	106.7	153.6	76.2	20.8
Na2(g)	142	230	104	–
NaCl(c)	-411	72.1	-384	49.7
NaBr(c)	-361	86.8	-349	52.3
NaOH(c)	-427	64.4	-381	80.3
$NaNO_3$(c)	-467	116	-366	93.1
Na_2CO_3(c)	-1130	136	-1050	110.5
Na_2SO_4	-1380	149.5	-1262	128
Na2SO4.10H2O(c)	-4320	593	-3640	587
Ni(c)	0.0	29.9	0.0	25.8
NiO(c)	-241	38.1	-213	44.1
NiS(c)	-94.1	52.9	-91.4	46.9
O_2(g)	0.0	205	0.0	29.4
O(g)	249.2	161.0	231.8	20.8
P(c,white)	17.4	41.1	11.9	23.2
P(c,red)	**0.0**	22.8	0.0	–
P(g)	**334**	163	292	20.8
PCl_3(g)	**-271**	312	**-257**	88.2
PCl_5(g)	-350	364	-285	148

Substance	ΔH_f^o (kJ mol^{-1})	S^o (JK^{-1} mol^{-1})	ΔG_p^o (kJ mol^{-1})	C_p^o
PH3(g)	+22.8	210	+25.4	46.8
P_2O_5(c)	-1475	114	-1343	123.4
Pb(c)	0.0	65.1	0.0	26.8
PbO(red)	-219.0	66.5	-189.0	54.2
PbO(yellow)	-217.3	68.8	-187.8	46.2
PbS(c)	-100.4	91.2	-98.7	49.5
Pu(c)	0.0	55.2	0.0	–
PuO_2(c)	-1060	68.4	-1003	69.8
S(orthorh)	0.0	31.9	0.0	22.6
S(g)	279	167.7	237	20.8
SF_6(g)	-1220	293	-1116	–
SO_2(g)	-296.8	249	-300	31.8
SO_3(g)	-395.7	256	-370	50.6
Si(c)	0.0	18.8	0.0	19.9
si(g)	456	168	412	20.8
SiC(c)	-73.2	16.6	70.8	26.3
SiCl4(g)	-663	331	-623	112
SiO_2(α quartz)	-911	41.5	-857	44.4
Sn(white)	0.0	51.4	0.0	26.3
Sn(gray)	1.97	44.1	4.15	–
$SnCl_4$(g)	-529	259	-458	98.4
SnO(c)	-286	56.5	-257	44.4
Ti(c)	0.0	30.6	0.0	25.0
TiO_2(rutile)	-940	50.3	-890	55.0
U(c)	0.0	50.3	0.0	27.8
UF_4(c)	-1900	151.7	-1810	116
UF_6(g)	-2140	378	-2060	129
UO_2(c)	-1080	77.8	-1040	63.7
U_3O_8(c)	-3570	282	-3265	237
Zn(c)	0.0	41.6	0.0	25.1
ZnO(c)	-348	43.6	-318	40.3
ZnS(hex)	-206	57.7	-201	55.7

من الملحق فان طاقة التكوين لـ CH_3CH_3 هي $-32.89\ KJ\ mol^{-1}$

وطاقة التكوين لـ $H_2C = CH_2$ هي $68.12\ KJ\ mol^{-1}$ لذلك فان :

$$\Delta G\ 298 = -32.89-(68.12) = -101.01\ KJ\ mol$$

ان هذا التفاعل يحدث بصورة تلقائية غير انه يحتاج الى عامل مساعد لتنشيط هذا التفاعل.

8.9 الدينمية الحرارية لخليط غازات مثالية :
Thermodynamic of ideal mixtures

سنتناول الان الدينمية الحرارية للغازات المثالية ونحاول ان نحصل على تعبير الطاقة الحرة لكبس خليط غازات مثالية. للغازات المثالية فان الجهد الكيمياوي لهذا الخليط يتبع المعادلة التالية :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i p = \mu_i^o + RT \ln P_i \qquad \text{..........(9-29)}$$

حيث ان μ_i هي الجهد الكيمياوي القياسي للمكونة i و p هو الضغط الكلي للخليط و x_i هو الكسر المولي للمكونة i. باستخدام القانون العام للغازات ولمول واحد نحصل على :

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{P}$$

وبتعويض هذه العلاقة في العلاقة

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i,n_i} = \bar{V}_i = \frac{RT}{P} \qquad \text{..........(9-30)}$$

ولايجاد الحجم الكلي للخليط فان :

$$V = \sum n_i \bar{V}_i = \frac{RT}{P} \sum n_i \qquad \text{..........(9-31)}$$

حيث n_i يمثل عدد المولات المكونة i يمكن ايضاً ايجاد العلاقة بين الطاقة الحرة لكبس والجهد الكيمياوي والتي تمثل بـ :

$$G = \sum n_i \mu_i \qquad \text{..........(9-32)}$$

ان الطاقة الحرة لكبس لغازين متباين هي :

$$G_{intial} = n_1 \mu_1^o + n_2 \mu_o^o \qquad ....(9-33)$$

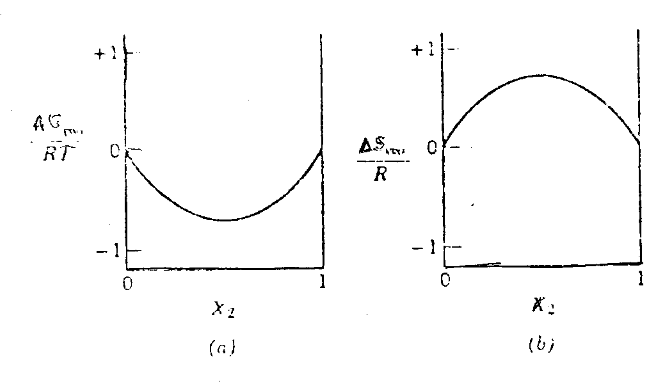
وبادخال المعادلة 9-29 في 9-33 ينتج :

$$G_{initial} = n_1 \mu_1^o + n_2 \mu_2^o + RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \qquad ....(9-34)$$

ان طاقة المزج تساوي

$$\Delta G_{mix} = \Delta G_{final} - \Delta G_{initial}$$
$$= RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$
$$= nRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \qquad ....(9-35)$$

ان الكسر المولي لكل مكونة اقل من واحد . لذلك فان الحدود في المعادلة (9-35) ستكون سالبة وهذا يعني بان $\Delta G_{mix} < 0$ اي ان عملية مزج الغازات المثالية عملية تلقائية في ظروف درجة الحرارة الثابتة والضغط الثابت ان الرسم (9-3) يوضح علاقة ΔG لمزج غازين مثاليين مع التغيير في الكسر المولي ونلاحظ في ان قيمة ΔG_{mix} تاخذ قيمة سالبة عندما تكون الكسور المولية لغازين مثاليين متساويين تقريباً :



شكل (9-3): الكميات الدينمية الحرارية لزج غازين مثاليين لتكوين مول واحد من مزيج

من المعادلة التالية :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad ....(9\text{-}36)$$

يمكن كتابة معادلة مزج غازين مثاليين :

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T}\right)_P = -\Delta S_{mix} \qquad ....(9\text{-}37)$$

$$\Delta S_{mix} = -nR\,(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \qquad ....(9\text{-}38)$$

يوضح الشكل (9-3) العلاقة بين الكسر المولي للمكونة x_2 وانتروبي المزج، حيث ان الانتروبي يبلغ اعلى حد موجباً له عندما تكون الكسور المولية للمكونة 1 مساوية للمكونة 2، فمن المعادلة السابقة يمكن كتابة معادلة توضح العلاقة بين طاقة كبس الحرة للمزج مع انتروبي او انثالبي المزج وهي :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\,\Delta S_{mix}$$

وبما ان مزج غازين مثاليين لاينتج عنهما اي حرارة .

لذلك فان $\Delta H_{mix} = 0$

ويمكن تحديد العلاقة بين الطاقة الحرة للمزج والتغير في الحجم للمزج وذلك باستعمال المعادلة (9-25) للحصول على

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial P}\right)_T = \Delta V_{mix} \qquad ....(9\text{-}39)$$

وبما ان للغازات المثالية فان انعدام قوة التجاذب او التنافر بين جزيئات الغاز لاتحدث تغيراً في الحرارة ولا في الحجم لذلك

$$\Delta V_{mix} = 0 \qquad ....(9\text{-}40)$$

9-9 الفعالية والفيوكاستي : Fugacity and activity

تحدثنا فيما سبق عن الغازات المثالية التي تتميز بعدم وجود قوى تجاذب ما بين جزيئات الغاز المثالي ولقد بينا في الفصول السابقة بان الغاز الحقيقي لايتبع المعادلة العامة للغازات وبأن الحجم لايساوي V انما يعطي بقيمة توضحها معادلة فان ديرفال .

لقد كان العالم ج . ن ــ لويس Lewis اول من وضع علاقة ما بين الفعالية الفيوكاستي للغازات الحقيقية . لناخذ الان كمية من الكحول في دورق . ان جزيئات من الكحول ستحاول الهروب الى الحالة البخارية وتتحول الى بخار وبذلك يتولد ضغطاً بخارياً . وفي نفس الوقت فان جزيئات من البخار ستحاول الهروب من الطور البخاري وتتكثف وتستمر هذه العملية الديناميكية حتى الوصول الى درجة التوازن ، اي ان جزيئات الكحول التي تهرب من الطور السائل ستساوى عدد الجزيئات التي ستهرب من الطور البخاري وبذلك فان الضغط البخاري يصبح ثابتاً عند هذه النقطة ، لقد بين لويس بان قابلية المادة للهروب من طور ما تسمى الفيوكاسيتي Fugacity ويمكن تمثيلها بالرمز f والعلاقة التالية تربط ما بين الفيوكاسيتي وطاقة جبس الحرة :

$$G = RT \ln f + B$$

حيث B ثابت يعتمد على درجة الحرارة وطبيعة المادة تحت الدراسة . اما الفيوكاسيتي في الظروف القياسية فيعطي الرمز f^o ويمكن التخلص من قيمة الثابت B . بعبارة الفيوكاسيتي في الظروف القياسية وفي ظروف اخرى غير قياسية ، لذلك يمكن كتابة المعادلة (41-9) :

$$G - G^o = RT \ln \frac{f}{f^o} \qquad \text{..........(9-42)}$$

او

$$G = G^o + RT \ln \frac{f}{f^o} \qquad \text{..........(9-43)}$$

يمكن الان ان نعرف الفعالية بالنسبة التالية :

$$\frac{f}{f^o} = a \qquad \text{..........(9-44)}$$

بتعويض المعادلة (44-9) في معادلة (43-9) ينتج :

$$G = G^o + RT \ln a \qquad \text{..........(9-45)}$$

تدعى الكمية a بالفعالية ، في الحالة القياسية فان قيمة a = 1 اما في حالة اخرى غير قياسية فان قيمة الفعالية ستختلف عن 1 . وحينما تكون هنالك حالتين بعيدتين عن الحالة القياسية فان المعادلة (45-9) تكتب لعدد n مول من المادة :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (G^o + nRT \ln a_2) - (G^o + nRT \ln a_1)$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \text{..........(9-46)}$$

قبل محاولة ايجاد قيم للفعالية فان من الضروري التطرق الى الحالات الحقيقية .

10-9 الحالة القياس للغازات الحقيقية :

Standard State for Real Gases

الفعالية ومعامل الفعالية للغازات المثالية فان الفيوكاسيتي يساوي الضغط ـــ ويمكن ان نحول الغازات الى غازات مثالية بخفض الضغط حتى يقارب الصفر ، لذلك فان من الممكن تعريف الضغط الفعال بالمعادلات التالية :

$$p \longrightarrow 0 \qquad f = P \qquad \text{..........(9-47)}$$

او

$$\lim_{P \longrightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \qquad \text{(9-48)}$$

طالما ان الغاز مثالي فان النسبة f/p تساوي 1

ولكن عند انحراف الغاز عن السلوك المثالي فان **f لايساوي p وتصبح** النسبة f/p بمعامل الفيوكاسيتي للغاز **Fugacity coefficient (لا) وهي عبارة** عن مقياس مدى انحراف اي غاز عن السلوك المثالي عند ضغط درجة حرارة **معينة .**

11-9 اشتقاق ثابت التوازن للغازات المثالية :

Derivation of Equilibrium constant of ideal gases

يمكن تمثيل تفاعل ما بالمعادلة التالية :

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \qquad \text{.........(9-49)}$$

حيث a و b و c و d عدد مولات المواد المتفاعلة والناتجة ويمكن الان الاعتماد على ضغوط المواد المتفاعلة P_A و P_B والناتجة P_C و P_D لكتابة صيغة التوازن :

$$K_{eq} = \left[\frac{(P_c)^c \, (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \right] \qquad \text{..........(9-50)}$$

والان لنحاول ايجاد علاقة بين ثابت التوازن وبين طاقة كبس الحرة من المعادلة السابقة :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$G_2 - G_1 = \int V \, dP = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \qquad \text{.........(9-51)}$$

$$= nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{.........(9-52)}$$

ويمكن اعادة كتابة المعادلة اعلاه بالشكل التالي :

$$G - G^o = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{.........(9-53)}$$

بتطبيق هذه المعادلة على التفاعلة (49) فان من الممكن كتابة مايلي :

(أ) الطاقة الحرة لـ a مول من $aG^oA + aRT \ln PA = aGA = A$

(ب) الطاقة الحرة لـ b مول من $bG^oB + bRT \ln PB = bGB = b$

(ج) الطاقة الحرة لـ c مول من $cG^oC + cRT \ln PC = cGC = c$

(د) الطاقة الحرة لـ d مول من $dG^oD + dRT \ln PD = dGD = d$

بتعويض هذه العلاقات في المعادلة (53-9) والاخذ بنظر الاعتبار المعادلة التالية :

$$\Delta G = G_{product} - G_{reactant}$$

$$\Delta G = cGC + dGD - aGA - bGB$$

$$= cGC^{o} + dGD^{o} - aGA^{o} - bGB^{o} + RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \qquad \text{..........(9-54)}$$

وبتعويض المعادلة (50-9) في المعادلة (54-9) وتحت ظروف التوازن :

$$\Delta G = 0 = \Delta G^{o} + RT \ln K_{eq}$$

فتكون G°

$$\Delta G^{o} = RT \ln K_p \qquad \text{..........(9-55)}$$

حيث يشير Kp الى كمية ثابت التوازن عند استعمال الضغوط للمتفاعلات والنواتج .

مثال : احسب قيمة ΔG^{o} و k_p في درجة 1227° للتفاعل :

$$H_2O_{(g)} = H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2\,(g)}$$

علماً ان قيمة ΔH^{o} = 238.9 KJ.mol⁻¹

الحل :

قيم $(G^{o}-H^{o})/T$ — نستخرج من الجدول (2-9) وفي درجة 1500°K

$$- \Delta \left(\frac{G^o - H_0^o}{T} \right) = 148.9 + \frac{1}{2} (225.1) - 211.7 = 49.75 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^o - \Delta H_0^o = -(1500 \text{ K}) (49.75) = -74625$$

$$\Delta G^o = 238900 - (1500) (49.75) = 164.275 \text{ J mol}^{-1}$$

من المعادلة (9-55)

$$\ln K_p = - \frac{164275}{8.314 \times 1500} = -13.17256$$

$$\therefore K_p = 1.9 \times 10^{-6}$$

12-9 دالة الطاقة الحرة Free Energy Function

باستخدام انتروبيات القانون الثالث والمعلومات الطيفية يمكن الوصول الى صيغة اكثر ملائمة لحساب ثابت التوازن وتسمى بدالة الطاقة الحرة $G^\circ_T - H^\circ_\circ / T$ ، هذه الدالة لاتتغير كثيراً مع تغير درجة الحرارة (جدول 2.9) ويمكن ان نكتب معادلة تبين الفرق بين دالة الطاقة الحرة للنواتج والمتفاعلات :

$$\Delta \left(\frac{\bar{G}^o_T - \bar{H}^o_o}{T} \right) = \frac{\Delta G^o_T}{T} - \frac{\Delta H^o_o}{T}$$

وبترتيب المعادلة ينتج :

$$\frac{\Delta G^o_T}{T} = \frac{\Delta H^o_o}{T} + \Delta \left(\frac{\bar{G}^o_T - \bar{H}^o_o}{T} \right)$$

ولما كانت العلاقة بين طاقة جبس الحرة وثابت التوازن هي :

$$\Delta G^o_T = - RT \ln K$$

وبتعويض هذه العلاقة في المعادلة ينتج :

$$\ln K = 2.303 \log K = - \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta H^o_o}{T} + \Delta \left(\frac{\bar{G}^o_T - \bar{H}^o_o}{T} \right) \right]$$

	$-(G^o-H^o_o)/T$ (JK^{-1} mol^{-1})					$H^o_{298}-H^o_o$	ΔH^o_o
	293K	500K	1000K	1500K	2000K	($kJ\ mol^{-1}$)	($kJ\ mol^{-1}$)
				Elements			
Br_2(g)	212.8	230.1	254.4	269.1	279.6	9.73	45.7
C(g)	136.1	147.3	162.0	170.6	176.6	6.53	711.3
C(graphite)	2.23	4.85	11.6	17.5	22.5	1.05	0
Cl_2	192.2	208.6	231.9	246.2	256.6	9.18	0
F_2	173.1	188.7	214.0	224.8	235.0	8.83	0
H_2	102.2	116.9	137.0	148.9	157.6	8.47	0
I_2(g)	226.7	244.6	269.4	284.3	295.1	10.12	65.5
N_2	162.4	177.5	197.9	210.4	219.6	8.67	0
O_2	176.0	191.1	212.1	225.1	234.7	8.66	0
S(g)	145.4	157.1	172.7	181.7	188.0	6.66	274.8
			Various compounds				
Cl_2O	228.7	250.1	282.8	303.5	318.8	11.7	89.5
HF	144.9	159.8	179.9	191.9	200.6	8.60	-271.1
HCl	157.8	172.8	193.1	205.4	214.3	8.64	-92.1
HBr	169.6	184.6	205.0	217.4	226.5	8.65	-28.6
HI	177.4	192.4	213.0	225.5	234.8	8.66	28.7
H_2O(g)	155.5	172.8	196.7	211.7	223.1	9.91	-238.9
H_2S	172.3	189.7	214.6	230.8	243.1	9.98	-17.7
NH_3	159.0	176.9	203.5	222.1	236.9	10.06	-38.9
NO	179.8	195.6	217.0	230.0	239.5	9.18	90.4
N_2O	187.7	205.4	233.0	251.6	265.9	9.59	85.5
NO_2	205.7	224.0	251.4	269.5	283.0	10.31	35.9
SO_2	212.6	231.7	260.6	279.6	294.0	10.54	-294.3
SO_3	217.4	239.5	276.0	301.1	320.5	11.70	-390.0
			Gaseous carbon compounds				
CO	168.4	183.5	204.1	216.6	225.9	8.673	-113.80
CO_2	182.3	199.5	226.4	244.7	258.8	9.364	-393.17
COS	198.3	216.7	245.8	265.3	279.9	9.92	-137
CS_2	202.0	221.9	253.2	273.8	289.1	10.07	116.6
CH_4	152.5	170.5	199.4	221.1	238.9	10.03	-66.82
CH_3Cl	199.5	218.8	251.1	275.2	294.9	10.41	-78.03
CH_2Cl_2	230.5	252.8	291.0	314.5	340.3	11.86	-89.0
$CHCl_3$	248.1	275.3	321.1	352.7	377.1	14.18	-98.3
CCl_4	251.9	285.3	340.2	376.7	404.0	17.24	-98.8
$COCl_2$	240.6	265.0	304.6	331.1	351.1	12.87	-217.1
CF_4	218.7	243.7	288.0	319.7	344.3	12.73	-927.9
CH_3OH	201.4	222.3	257.7	–	–	11.43	-190.2
CH_2O	185.1	203.1	230.6	250.2	266.0	10.01	-104.7
HCOOH	212.2	232.6	267.7	293.6	314.4	10.88	-371.4

From G.N. Lewis and M. Randall Thermodynamics ,2nd ed. revised by K.S.Pitzer and L.Brewer (New York McGraw Hill Book Co., 1961) through courtesy of Professors Pitzer and Brewer.

	$-(G^o-H^o_o)/T$ (JK^{-1} mol^{-1})					$H^o_{298}-H^o_o$	ΔH^o_o
	293K	500K	1000K	1500K	2000K	(kJ mol^{-1})	(kJ mol^{-1})
HCN	170.8	187.7	213.4	230.7	244.0	9.234	136±8
CN	173.5	188.5	209.2	221.8	231.0	8.673	456±12
C_2H_2	167.3	186.2	217.6	239.5	256.6	10.01	227.3
C_2H_4	184.0	203.7	239.1	266.7	289.7	10.52	60.73
C_2H_6	189.4	212.4	255.7	290.6	_	11.95	-69.12
C_2H_5OH	245.0	262.8	314.8	356.1	_	14.2	-217.4
CH_3CHO	221.1	245.5	288.8	_	_	12.84	-155.4
CH_3COOH	236.4	264.6	317.6	357.1	_	13.75	-418.3
CH_3CN	202.9	225.8	265.5	_	_	12.10	94.47
CH_3NC	204.3	228.1	268.7	_	_	12.66	1.56
C_3H_6	221.5	248.2	299.4	340.7	_	13.54	35.4
C_3H_8	220.6	250.2	310.0	359.2	_	14.69	-81.50
$(CH_3)_2CO$	240.2	272.1	331.5	378.8	_	16.27	-201
n-C_4H_{10}	244.9	284.1	362.3	426.6	_	19.44	-99.04
iso-C_4H_{10}	234.6	271.8	348.9	412.7	_	18.89	-106.5
n-C_5H_{12}	270.0	317.7	413.7	292.5	_	23.55	-114.3
iso-C_5H_{12}	269.3	315.0	409.9	488.6	_	22.15	-120.2
neo-C_5H_{12}	235.8	280.5	371.6	455.7	_	21.04	-133.4
C_6H_6	221.5	252.0	320.4	378.4	_	14.23	100.4
cyc-C_6H_{12}	238.8	277.8	371.3	455.2	_	17.73	-83.72

من هذه المعادلة يمكن حساب قيمة التوازن K عند معرفة قيمة ΔH_0^o اضافة الى قيم دالة الطاقة الحرة.

13-9 اعتماد طاقة كبس الحرة على مدى التفاعل :
Dependence of Gibbs Free Energy on the rate of reaction

يمكن ان نعطي رمزاً لمدى التفاعل بـ ع وسناخذ التفاعل التالي كمثال لحساب مدى التفاعل.

مثال :

مائة غرام من Cl_2 حولت الى SCl_6 بواسطة التفاعل التالي :

$$S8\backslash + 24\,Cl_2 \longrightarrow 8SCl_6$$

ما هو مدى التفاعل ؟

الحل :

بما ان الوزن الجزيئي للكلور 70.9 لذلك يكون عدد مولات Cl_2 الداخلة في التفاعل كما يلي :

$$\frac{100\ g}{70.90\ g\ mol^{-1}} = 1.410\ mol$$

ان مدى التفاعل يساوي عدد المولات Cl_2 المتحولة الى العدد الستوكيومتري لغاز الكلور :

$$ع = \frac{1.41\ mol}{24} = 0.0588\ mol$$

ويصبح التفاعل ممكناً عندما يكون اتجاه التغير نحو تخفيض الطاقة الحرة والعكس هو الصحيح. ويمكن حساب مدى التفاعل للعديد من التفاعلات وفي درجات حرارة مختلفة، والآن لو اخذنا التفاعل التالي في درجة 100 K

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

في بداية التفاعل فان مدى التفاعل يساوي صفراً . وان المعلومات المتوفرة للطاقة الحرة لكبس هي :

$$G^o(H_2) = -137.0 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$G^o(I_2) = -203.9 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$G^o(HI) = -184.9 \text{ KJ mol}^{-1}$$

اذا كان الضغط الاول 1 atm فبعد بداية التفاعل فان ضغط كل من I_2 و H_2 يساوي 0.5 atm لذلك :

$$G(H_2) = G^o + RT \ln \frac{P}{P_o} = -137000 + 8.314 \times 1000 \ln \frac{1}{2}$$

$$= -142.8 \text{ KJ mol}^{-1}$$

وبنفس الطريقة فان قيمة $G_{(I_2)} = 209.7 \text{ KJ mol}^{-1}$ والآن هنالك مول واحد من كل منهما لذلك عندما يكون مدى التفاعل صفراً

$$G = -142.8 + (-209.7) = -352.5 \text{ KJ mol}^{-1}$$

والآن لنحسب قيمة G عندها يبدأ التفاعل بحيث ان مدى التفاعل يساوي 0.2 لذلك فان :

$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$

قبل التفاعل $\xi = 0$ 1mol 1mol O mol

بعد التفاعل $\xi = 0.2$ 0.8 mol 0.8 mol 0.4 mol

لذلك فان :

$$n_{H_2} = 0.8 \text{ mol}, \quad P_{H_2} = \left(\frac{0.8}{2.0}\right) P_{total}$$

$$n_{I_2} = 0.8 \text{ mol}, \quad P_{I_2} = \left(\frac{0.8}{2.0}\right) P_{total}$$

$$n_{HI} = 0.4 \text{ mol}, \quad P_{HI} = \left(\frac{0.4}{2.0}\right) P_{total}$$

15-9 العلاقة ما بين K_p و K_c و K_x :

Relationship between K_X, K_C, and K_P

في بعض الاحيان من المفضل استخدام الكسور المولية او التراكيز لحل معادلة ثابت التوازن خاصة بالنسبة للمحاليل. ويمكن ايجاد علاقة ما بين كل من هذه الثوابت اذا استعملنا الضغوط الجزئية للمواد واذا مثلنا ΔG^o بالمعادلة التالية :

$$\Delta G^o = RT \ln \left(\prod_i P_i^{\nu_i} \right)_{eq} \qquad \text{..........(9-63)}$$

$$= -RT \ln K_p \qquad \text{..........(9-64)}$$

اي ان :

$$K_p = \left(\prod_i P_i^{\nu_i} \right)_{eq} \qquad \text{..........(9-65)}$$

حيث ان π_i يمثل حاصل ضرب الضغوط الجزئية P_i لمختلف الغازات وكل منها مرفوع للقوة التي تقابل معاملها الستوكيومتري ν_i فى المعادلة المتوازنة. اذا عوضنا $p = cRT$ في المعادلة (65-9) ينتج

$$K_p = Kc\,(RT)^{\sum \nu_i} \qquad \text{.........(9-66)}$$

حيث ان

$$K_1C = \prod_i (c_i)_{eq}^{\nu_i} \qquad \text{..........(9-67)}$$

وان $\sum \nu_i$ تمثل الفرق بين عدد مولات النواتج الغازية وعدد مولات المتفاعلات الغازية.

اذا كان عدد مولات المتفاعلات مساو لعدد النواتج الغازية فان $\sum \nu_i = 0$ لذلك فان المعادلة (66-9) تصبح :

$$K_p = K_c \qquad \text{..........(9-68)}$$

من الممكن ايضاً استخدام K_X، حيث x_i تشير الى **الكسور** المولية وباستخدام نفس صيغة المعادلة (63-9) يمكن ان تكتب :

$$K_x = \prod_i (x_i)_{eq}^{v_i} \qquad \text{.........(9-69)}$$

ويمكن كتابة معادلة تمثل العلاقة بين K_p و K_x

$$K_p = \prod_i (x_i p)_{eq}^{v_i} = P^{\sum v_i} \prod_i (x_i)_{eq}^{v_i} \qquad \text{.........(9-70)}$$

$$= P^{\sum v_i} K_x$$

حيث يمثل p الضغط الكلي للغازات المتفاعلة . اذا كانت $\sum v_i = 0$ فان بقية ثابت التوازن K_x تعتمد على الضغط كما وضحت ذلك المعادلة ((9-70)) .

16-9 طريقة تعيين K_p : Determination of K_p

ان طريقة تعيين K_p غير معقدة على الصعيد النظري ولكنها تحتاج الى خبرة وعناية عملية . وفي البداية يجري تحضير مزيج معلوم من الغازات ويسمح لها بالوصول الى حالة التوازن عند درجة حرارة ثابتة T_1 ويمكن بعد ذلك تعيين تركيب مزيج الغازات المتفاعلة والناتجة عند حالة التوازن ، وفي بعض الاحيان فان التفاعل عند الحجم الثابت يسبب تغيراً في الضغط كمثال على ذلك التفاعل $SO_2 + 1/2O_2 = SO_3$. ان الضغط في بودقة التفاعل يتغير كلما اتجه التفاعل الى اليمين . وفي هذه الحالة اذا كان تركيب الخلية قبل التفاعل معروف فان قياس الضغط عند التوازن ، يسمح لنا لحساب المتفاعلات والنواتج عند التوازن ، ولنفترض بان الخليط يحتوي على a مول من غاز so_2 و b مول من غاز الاوكسجين لذلك فان الضغط الاول للخليط سيكون :

$$P_1 = \frac{(a + b)\, RT}{V} \qquad \text{.........(9-71)}$$

اذا تكون X مول من SO_2 عند التوازن فان عدد المولات المتبقية من SO_2 تساوي (a-x) وعدد المولات من الاوكسين يساوي (b-1/2x) ويمكن الان حساب عدد المتبقية بعد انتهاء التفاعل ،

(ب) :

وبنفس الطريقة .

$1.5\ mol = b\ , \quad 1 = a$

$a - x = 1 - 0.21 = 0.79\ mol$

$b - x = 1.5 - 0.79 = 0.71\ mol$

بتعويض هذه القيم في ثابت التفاعل :

$$K_2 = \frac{(1)(1.5)}{(0.71)(0.79)} = 2.67$$

$a = 1\ mol\ \ , b = 4\ mol$

$x = 0.07$

$a - x = 0.93\ mol$

$b - x = 4.0 - 0.93 = 3.07$

بتعويض هذه القيم في ثابت تفاعل ينتج :

$$K_3 = \frac{(1)\ (4)}{(0.93)(3.07)} = 1.4$$

يمكن الآن استخراج بمعدل قيمة ثابت التوازن K_{av} :

$$K_{av.} = (K_1 + K_2 + K_3) / 3$$

$$= \frac{9.18 + 2.67 + 1.4}{3} = 4.42$$

مثال :

عندما وضع مزيج من الحديد وبخار الماء حتى وصولا درجة التوازن عند **900°C** . وجد ان ضغط التوازن الهيدروجيني والماء كما يلي : **0.0095 atm** و **0.0065 atm** على التوالي . احسب (أ) ثابت التوازن للتفاعل التالي :

$$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} = Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2\ (g)}$$

(ب) نسبة الماء التي اختزلت اذا ادخل بخار الماء في **1 atm** الى دورق حديدي حتى درجة التوازن (ج) احسب قيمة **G** لهذا التفاعل .

الحل :

(أ) يمكن كتابة التوازن كما يلي :

$$K = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4} = \frac{(0.0095)^4}{(0.0065)^4} = 4.54$$

(ب) عندما يكون الضغط البدائي لـ $H_2O_{(g)}$ يساوي 1 atm مقدار الماء المتحول الى هيدروجين = x

ضغط الهيدروجين عند التوازن = x atm

ضغط بخار الماء عند التوازن = (1-x) atm

$$K = \frac{(x)^4}{(1-x)^4} = 4.54$$

$$\frac{x}{1-x} = (4.54)^{\frac{1}{4}}$$

$$x = 1.46\ (1-x)$$

$$2.46\ x = 1.46$$

(ج)

$$\Delta G^o = \ RT \ln K_p$$

$$\Delta G^o = -1.987 \times (900 - 273) \times 2.303 \text{ Log } 4.54$$

$$= -3526.9 \text{ cal mol}^{-1}$$

وهذه القيمة تمثل التغيير في طاقة كبس الحرة للتفاعل المذكور اعلاه .

(ج) للفرع (ب) احسب الضغوط الجزئية للمتفاعلات والنواتج عند التوازن .

الجواب : (أ)

$$K_p = \frac{\alpha^3 P}{(2\alpha)(1-\alpha)^2}$$

(ب) $1.526 \text{ mole} = n_{H_2S}$ ، $0.474 \text{ mole} = n_{H_2}$

و $0.737 \text{ mole} = n_{S_2}$

(ج) $0.558 \text{ atm} = P_{H_2S}$ ، $0.173 \text{ atm} = P_{H_2}$ ،

و $0.269 \text{ atm} = P_{S_2}$

12 ــ مزيج من ثلاث غازات ضغطها الكلي 90 atm في درجة 300 K ، تحتوي على ثلاث مولات من كل غاز . اذا كان معامل الفعالية عند هذا الضغط للغازات الثلاثة على التوالي هو 0.76 و 0.92 و 1.16 ما هي النشاطيه الهروبية لغاز A في هذا المزيج ؟

الجواب : 22.8 atm

13 ــ للتفاعل التالي

$$CH_3CO_2H + C_2H_5OH = CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$$

فان قيمة K = 4 . احسب كمية الاثر الناتج اذا كان مزيج مولين من الحامض ومولين من القاعدة وخمسة مولات من الماء في توازن .

الجواب : 0.87

14 ــ في 300 K وضغط 1 atm بتفكك CO_2 بحدود 40 بالمائة الى CO و O_2 (أ) ما هي درجة التفكك اذا ارتفع الضغط الى 2 atm (ب) ما هي نسبة التفكك اذا سخن مزيج من 50 بالمائة CO_2 و 50 بالمائة اوكسجين الى 300 K وعند ضغط جوي واحد؟

الجواب : أ) 0.335 ب)0.271

15 ـــ للتفاعل التالي :

$$2NaHSO_{4(s)} = Na_2S_2O_{7(s)} + H_2O_{(g)}$$

اذا علمت بان $19.8\ Kcal\ mol^{-1} = \Delta H^o$, $Kcal\ mol^{-1} = \Delta G^o$

احسب ضغط التفكك لمادة $NaHSO_4$ في 700 K

الجواب : 55.3 atm

16 ـــ عند درجة حرارة معينة فان الضغوط الجزئية عند التوازن للتفاعل التالي :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)}$$

اذا كانت الضغوط الجزئية عند التوازن لهذا التفاعل هي :

$6.84\ atm = P_{N_2}$, $4.12\ atm = P_{H_2}$, $7.25\ atm = P_{NH_3}$

احسب K_p

الجواب : 0.11

17 ـــ محلول من $BaCl_2$ فيه كل 60 cc تحتوي على 0.39 gm من $BaCl_2$ درجة 15° . اذا علمت بان 60 بالمائة من الملح المذاب يتفكك وان ا الجزيئي للمادة هو 208 . احسب الضغط الازموزي للملح المتفكك .

الجواب : 1.6236 atm

الفصل العاشر

المحاليل Solutions

1-10 المحاليل

يعرف المحلول بأنه مزيج متجانس من مادتين أو اكثر أو طور واحد يحتوى على اكثر من مادة، ربما يكون المحلول غاز أو سائل أو صلب. وتمتزج الغازات جميعها وبأية نسبة. وتستطيع المواد الصلبة والسائلة اذابة كميات متباينة من الغازات. وقد تكون حدود الذوبانية صغيرة أو كبيرة وتعتمد على نوع المنظومة، وان أى مادتين تمتزجان بشكل طبيعي يقال انهما قابلتان للامتزاج، فالماء والكحول المثيلي مثلا يمتزجان بمختلف النسب، بينما يعتبر الزيت قليل الذوبان جدا في الماء.

ان أهم الطرق التي تصف محتويات المحلول من الناحية النظرية هي باستخدام الكسر المولي، فالمحلول الحاوى على n_A مول من مادة A و n_B من المادة B، و n_C من المادة C... الخ. له كسر مولي من A ممثلا بـ x_A:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} \qquad \text{..........(10-1)}$$

والمنظومة المكونة من مادتين A و B يكون الكسر المولي للمادة A:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad \text{..........(10-2)}$$

أما المولارية فهي اكثر الوحدات المستعملة للتعبير عن التركيز ويرمز لها بالحرف M وتعرف بأنها عدد المولات من المذاب لكل dm^3 من المحلول.

ان استعمال المولارية لايخلو من نقص ذلك لان درجة الحرارة مثلا تؤدي الى تغير في الحجوم، اضافة الى تغير كمية المذيب مع التركيز المولارى، لذلك فقد استعملت طريقة اخرى للتعبير عن التركيز للتغلب على النقص الموجود في استعمال التركيز المولارى وهي طريقة التركيز المولالي m، حيث تعرف المولالية بأنها عدد مولات المذاب لكلّ كيلوغرام واحد من المذيب، وتعتبر المولالية (m) اكثر دقة للتعبير عن التراكيز من المولارية (M). واذا كان لدينا محلول ذو مكونتين وان مولالية المادة B مثلا وهي احدى مكونات المحلول معلومة (m_B) فان الكسر المولي لـ B يمكن ان يحسب من

$$x_B = \frac{m_B}{(1/M_A) + m_B} = \frac{m_B M_A}{1 + m_B M_A} \qquad \text{..........(10-3)}$$

حيث تمثل M_A الوزن الجزيئي للمادة A (مكونة المحلول الثانية) وتعطي الكتل بالكيلوغرام عندما يكون تركيز B صغيرا فان حاصل ضرب $m_B M_A$ يكون صغيرا مقارنة مع الواحد الصحيح، لذلك فان الكسر المولي يتناسب بشكل تقريبي مع المولالية، $x_B \approx m_B M_A$

في المحلول المائي فان من المفيد أن نذكر ان $M_A = 0.018\ kg.mol^{-1}$ وان 1 kg من الماء يحتوى على 55.5 مول.

2-10 قانون راؤولت والمحلول المثالي

Raoult Law, The ideal solutions

أجرى العالم ف. م. راؤولت في عام 1886 مجموعة من التجارب بقياس الضغوط الجزئية لمحتويات المحاليل، ووجد بأنه لبعض المحاليل الحاوية على مكونتين فان الضغط البخارى لمكونات المحلول يعطي كمايلي:

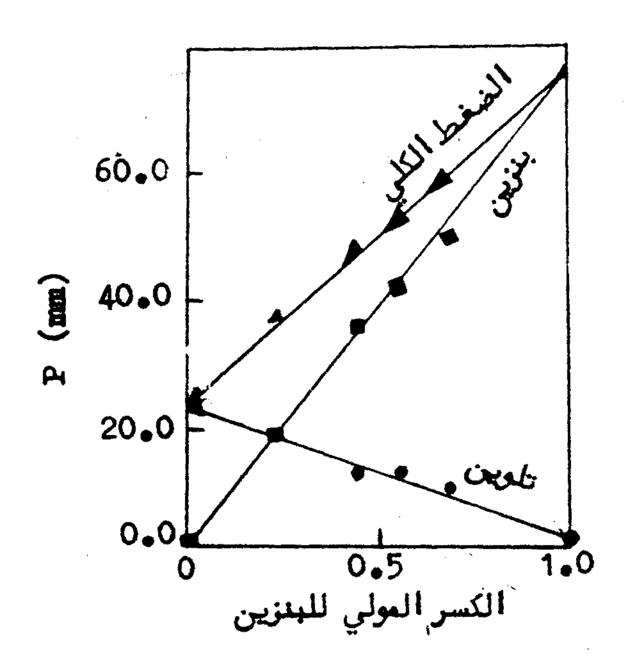
$$P_A = X_B P_A^o \quad , \quad P_B = X_B P_B^o \qquad \text{..........(10-4)}$$

حيث P_A و P_B تمثلان الضغوط الجزئية للمكونات، و X_A، X_B يشيران الى

الكسرين الموليان وان P°_{A} و P°_{B} هما الضغطان البخاريان لكل من A و B في الحالة النقية على التوالي.

تعرف المعادلة (4-10) بقانون راؤولت، وان المحلول الذي يخضع لقانون راؤولت يعرف بالمحلول المثالي.

يشير المخطط (1-10) الى الضغط البخارى لمحلول مثالي « تقريباً » ويحتوى على بنزين وتلوين مرسوم مقابل الكسر المولي.



المخطط رقم (1-10): العلاقة بين الضغط البخارى الكلي والجزئي لمكونات محلول مثالي بدلالة الكسر المولي.

وتختلف فكرة المحلول المثالي من نواحي عديدة عن فكرة الغاز المثالي فبالنسبة للغاز المثالي وعلى المستوى الجزيئي فانه يوصف بالانعدام الكلي للمفاعلة البينية بين الجزيئات $(\partial U/\partial V)_T = 0$.

أما المحاليل المثالية فتتميز بالأنتظام التام للقوى الداخلية، وفي المحلول المكون من A و B، فان القوى بين جزيئات A تكون مساوية للقوى بين جزيئات B ومن ناحية اخرى فالمحلول المثالي احتوائه على جزيئات متشابهة بالشكل العام والحجم والشكل، فالبنزين والتلوين متشابهان تقريباً. وقد تكون جزيئات H_20 و D_20 محلولا مثاليا.

فكما تنطبق فكرة الغاز المثالي بدقة في حدود الضغط القليل (أو الحجم المولاري الكبير) فان فكرة المحلول المثالي تطبق في حدود الكميات القليلة من المذاب (أو ان كميات المذيب تكون كبيرة).

الدينمية الحرارية للمحاليل المثالة

Thermodynamics of ideal Solutions

ان المحلول الذي يحتوى على مادتين لكل منها ضغط بخارى، في حالة التوازن (P,T ثابتان) فان الجهد الكيميائي للحالة السائلة يساوى نظيره في الحالة البخارية أى أن:

$$\mu_A^{l} = \mu_A^{vap} \qquad \text{..........(10-5)}$$

$$\mu_B^{l} = \mu_B^{vap} \qquad \text{..........(10-6)}$$

وتنطبق هاتان المعادلتان على المحاليل سواء كانت حقيقية أم مثالية وان الجهد الكيميائي للحالة البخارية يعطي بالمعادلة:

$$\mu = RT \ln f$$

حيث f تمثل الضغط الفعال (Fugacity)

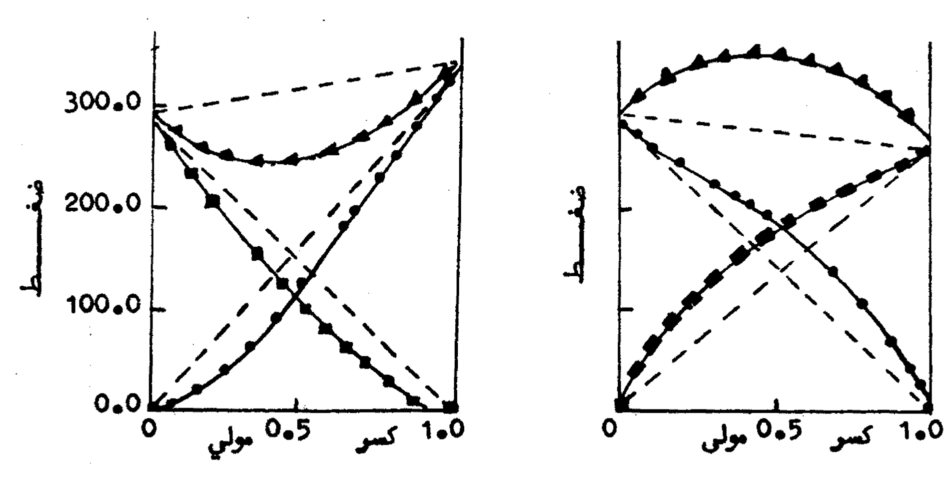
$$\mu_A^l = RT \ln f_A \qquad \text{..........(10-7)}$$
$$\mu_B^l = RT \ln f_B$$

من المعلومات اعلاه يمكن كتابة قانون راؤولت بالصورة التالية وذلك باعتماد الضغط الفعال f

$$\left.\begin{aligned} f_A &= x_A f_A^o \\ f_B &= x_B f_B^o \end{aligned}\right\} \qquad \text{..........(10-8)}$$

حيث f^o تمثل الضغط الفعال للمادة في الحالة النقية. واذا كان للمنظومة ضغط بخارى معتدل (1 جو أو أقل)، فسيكون بامكاننا أن نفترض بأن البخار فوق السائل تصرف كغاز مثالي، حيث $f = p$.

ان اعتماد الضغط البخارى للمحلول غير المثالي معطى بالشكل (10-2):



الشكل (10-2): مخطط الضغط البخاري لمحلول غير مثالي يشير الى الانحراف عن قانون راؤولت. الخط المتقطع يشير الى قانون راؤولت (A) يشير الى مجموعة كلوروفورم ــ اسيتون في درجة 35° ويشير الى انحراف سالب. (B) مجموعة CS_2- كحول مثيلي.

3-10 الكميات المولارية الجزئية Partial Molar Quantities

نأخذ على سبيل المثال المحيط الاطلسي كونه محلول مكون من ملح الطعام في الماء. ولنسأل السؤال التالي: افترض اننا اضفنا مول واحد من NaCl للمحيط. ماهي محصلة التغير في حجم المحيط. واذا كان n_A يمثل عدد مولات المذيب و n_B عدد مولات المذاب، فان التغير في حجم المحيط يكون

$$v = \bar{V}_B = \left(\frac{\partial v}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} \qquad \text{..........(10-9)}$$

V_B يسمى الحجم المولارى الجزئي للمكون B. ويمثل التغير في الحجم الذي يتكون في المحلول، وعلى الاساس المولارى، عند اضافة كميات تفاضلية من احد المكونات على ان يكون الضغط ودرجة الحرارة وبقية عدد المولات ثابتة.

ان الكميات المولارية الجزئية يمكن تعريفها بنفس الطريقة التي تعرف بها دالة حالة شاملة Extensive state function.

وعلى سبيل المثال:

$$\bar{S}_A = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} \qquad \text{..........(10-10)}$$

$$\bar{H}_A = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} \qquad \text{..........(10-11)}$$

$$\bar{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} \qquad \text{(10-12)}$$

حيث تشير n_B الى ان عدد مولات المكونة B يبقى ثابتا.

4-10 المحلول المثالي الذي يحتوى على مادتين طيارتين

عندما تكون مادتان A و B متطايرتين مكونتين لمحلول يسلك بخارهما كغاز مثالي، فان الضغط الكلي للبخار المتوازن مع المحلول هو مجموع الضغطين البخاريين لمكونتي المحلول اللتين تخضعان لقانون راؤولت، وعليه فان الضغط البخاري الكلي يعطي بالمعادلة التالية:

$$P_{tot} = X_A P_A^C + (1 - X_A)\, P_B^O \qquad \text{..........(10-13)}$$

حيث ان P_A و P_B تشيران الى الضغوط البخارية للمواد A و B في الحالة النقية على التوالي وأن

$$X_B = (1 - X_A)$$

وبما ان الضغط الجزئي للمكونة A في الطور البخارى يرتبط بالضغط الكلي P_{tot} وبكسره المولي Y_A وفق قانون دالتون:

$$P_A = Y_A P_{tot} \qquad \text{..........(10-14)}$$

فمن المعادلة رقم (4-10) يمكننا أن نكتب:

$$Y_A\, P_{tot} = X_A P_A^o \qquad \text{..........(10-15)}$$

وبتعويض P_{tot} في المعادلة (10-13) نحصل:

$$Y_A = \frac{X_A P_A^o}{X_A P_A^o + (1 - X_A)\, P_B^o} \qquad \text{..........(10-16)}$$

وهكذا نلاحظ ان مكونات الطور البخارى تختلف عن تلك الموجودة في المحلول الذي هو في حالة توازن معه.

من المعادلة (10-13) يمكننا استنتاج المعادلة التالية:

$$X_A = \frac{P_{tot} - P_B^o}{P_A^o - P_B^o} \quad \text{..........(10-17)}$$

5-10 قانون هنرى Henry's Law

لاحظ هنرى ان وزن الغاز المذاب في وحدة حجم من المذيب يتناسب مع الضغط الجزئي للغاز فوق السائل، أو ان الضغط الجزئي للغاز المذاب يتناسب مع كسره المولي كما مبين في المعادلة:

$$P_B = k\, X_B \quad \text{..........(10-18)}$$

حيث X_B يشير الى الكسر المولي للغاز B في المحلول عندما يكون ضغطه الجزئي فوق السائل P_B.

و k ثابت، ويختلف باختلاف نوع المحلول الثنائي ويطلق عليه ثابت قانون هنرى.

وعند مقارنة المعادلة (10-18) مع المعادلة (10-4) نحصل على:

$$P_B^o X_B = k\, X_B$$

ويمكن القول بأن للمحلول المثالي يكون الثابت k في معادلة هنرى هو نفس الضغط البخارى للمكون الذي له قابلية اكثر للتطاير في نفس درجة الحرارة (ان هذه لاتطبق لغير المحاليل المثالية).

6-10 المحاليل غير المثالية Non-Ideal Solutions

يكون الضغط الكلي للبخار فوق المحلول اكبر أو اقل من القيمة المحسوبة وفق المعادلة (10-13). وكذلك يمكن ملاحظة تغير واضح في الحرارة والحجم عند

تكوين محلول غير مثالي. وان المحاليل بصورة عامة تقترب من المثالية كلما اقترب تركيز المذاب من الصفر.

ان الانحراف عن المثالية له علاقة مباشرة بالقيم النسبية للقوى بين جزيئات المحلول، فالانحراف الموجب عن قانون راؤولت والذي يكون فيه الضغط الكلي للبخار أعلى من المحسوب وفق قانون راؤولت (الشكل **1-10**) يتكون عندما تكون القوى بين الجزيئات **A** و **B** صغيرة مقارنة بالقوى بين جزيئات المادة **A** أو **B** ومثال على ذلك محلول كبريتيد الكاربون والكحول. وأما الانحراف السالب فانه يكون عندما يكون الضغط الكلي المحسوب وفق قانون راؤولت أعلى من الضغط الكلي الحقيقي وينتج هذا عندما تكون القوى بين **A** و **B** أعلى من القوى بين جزيئات **A** أو **B**. يكون الانحراف السالب عادة في المحاليل التي تحوى على مواد ذات قطبية عالية أو عندما تكون هناك آصرة هيدروجينية بين مكونات المحلول. مثال على ذلك هو محلول الاسيتون والكلوروفورم. وهنا يمكن ادخال الفعالية ومعامل الفعالية.

7-10 الدينمية الحرارية للمحاليل المثالية

Thermodynamics of Ideal Solutions

سندرس في هذا الحقل المتغيرات الدينمية الحرارية المصاحبة لتكون محاليل الغازات المثالية والمحاليل المتباينة للسوائل، وهذا يعتبر المدخل المناسب لدراسة المحاليل الحقيقية وصفاتها.

يوصف المحلول المثالي بأنه المحلول الذي يكون حجمه مساوياً لحجوم المواد المكونة للمحلول قبل المزج على فرض ثبوت درجة الحرارة والضغط ويعبر عنه كما يلي:

$$\Delta V_{mix} = 0 \qquad \text{..........(10-20)}$$

ويمكن توضيح هذا من فهم الحقيقة التالية وهي عندما يكون حجم مول واحد من كل من A و B هو V_A و V_B على التوالي. فان V لمحلول مثالي يكون:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \qquad ....(10\text{-}21)$$

ان حجم مول واحد من المحلول، المحلول الذي فيه مجموع عدد المولات مساو للواحد يمكن الحصول عليه بالقسمة على $(n_A + n_B)$

$$V_{(sol)} = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B \qquad ....(10\text{-}22)$$

وتعتبر المعادلتان (10-20) و (10-21) من المعادلات التي تصف المحاليل المثالية السائلة.

8-10 انثالبية المحلول المثالي The Enthalpy of an Ideal Solution

من الميزات الاخرى للمحلول المثالي هو عدم وجود تغير في المحتوى الحرارى عند مزج مكونات المحلول عند ضغط ثابت، أى أن:

$$\Delta H_{mix} = 0 \qquad ....(10\text{-}23)$$

لقد وجد عمليا بأن مزج معظم الغازات (عند ضغط ليس عال) يخضع للمعادلة (10-23) وكذلك فان مزج سوائل متشابهة بالصفات يحدث تأثير حرارى بسيط جداً.

اذا كانت الانثالبية المولارية لكل من مكونات المحلول يرمز لها بحرارة التكوين القياسية للمواد $\Delta H_f^o(A)$ و $\Delta H_f^o(B)$ فان حرارة التكوين القياسية للمحلول $H_f(sol)$، يمكن ان تكتب كما يلي:

$$\Delta H_{mix} = \Delta H^o_{f\,(sol)} - [n_A\, \Delta H_f^o(A) + n_B\, \Delta H_B(B)] = 0 \qquad ....(10\text{-}24)$$

$$\Delta H^o_{f(soln)} = n_A\, \Delta H_f^o(A) + n_B\, \Delta H_f^o(B)$$

وان حرارة تكوين مول واحد من المحلول هي

$$\Delta H^{o}_{f\,(sol)} = x_A\, \Delta H^{o}_{f}(A) + x_A\, \Delta H^{o}_{f}(B) \qquad \text{.........(10-25)}$$

يشار في المعادلات اعلاه على القيم المولارية بالحروف الكبيرة المصغرة.

9-10 انتروبية المحلول المثالي Entropy of an Ideal Solution

ان انتروبي الغازات المثالية يعتمد على الضغط ودرجة الحرارة (تؤخذ المعادلة من السابق) وان انتروبي الغاز عند تمدده من حجم معين الى حجم نهائي V وهو حجم المزيج الغازي فان مساهمة كل غاز يكون:

$$\Delta S_A = n_A\, R \ln \frac{V}{V_A}$$

$$\Delta S_B = n_B\, R \ln \frac{V}{V_B}$$

وان التغير الكلي في الانتروبي المصاحب لعملية المزج تكون:

$$\Delta S_{mix} = \Delta\, S_A + \Delta S_B$$

$$= n_A\, R \ln \frac{V}{V_A} + n_B\, R \ln \frac{V}{V_B} \qquad \text{.........(10-26)}$$

وباستعمال معادلة الغازات المثالية:

$$V_A = n_A\, RT/P\,,\;\; V_B = n_B\, RT/P\,,\;\;\; V = (n_A + n_B)\, RT/P$$

$$\Delta S_{mix} = n_A\, R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B\, R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B}$$

$$= -\, n_A\, R \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} - n_B\, R \ln \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$= - n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B \qquad ....(10-27)$$

ولتكوين 1 مول من المحلول فان المعادلة اعلاه تقسم على $n_A + n_B$

$$S_{mix} = - x_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B \qquad ....(10-28)$$

تمثل المعادلة (10-28) التغير في الانتروبي المصاحب لتكوين 1 مول من محلول سواء كان غاز أو سائل.

ان قيمة الانتروبي لـ x_A مول من A هو $x_A s_A$ ولـ x_B مول، يكون $x_B s_B$. ولمول واحد من المحلول المثالي.

$$\Delta S_{mix} = s_{(soln)} - s \ (\text{مكونات})$$

$$s_{(soln)} = \Delta s_{mix} + s \ (\text{مكونات})$$

$$= - x_A R \ln x_A - x_B R \ln x_B + x_B + x_A s_A^o + x_B s_B^o$$

$$= x_A(s_A^o - R \ln x_A) + x_B (s_B^o - R \ln x_B) \qquad ....(10-29)$$

وان مساهمة كل مكون في تغير الانتروبي

$$S_{A\ (soln)} = S_A^o - R \ln x_A$$

$$S_{B(soln)} = S_B^o - R \ln x_B \qquad ....(10-30)$$

10-10 طاقة كبس الحرة لمحلول مثالي
Gibbs Free Energy of an Ideal Solution

ان المتغير في طاقة كبس الحرة المصاحب لتكوين محلول مثالي، وعند ضغط درجة حرارة ثابتين فأن:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\, \Delta S_{mix} \qquad ....(10-31)$$

وبالاستعانة بالمعادلة (10-23) و (10-27) نحصل على:

$$\Delta G_{mix} = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \qquad \text{..........(10-32)}$$

ان طاقة كبس الحرة لـ n_A مول من A و n_B مول من B تعطى محاصيل الجمع

$$n_A \Delta G_f^o(A) + n_B \Delta G_f^o(B)$$

ثم نحصل على التغير في طاقة كبس الحرة للمحلول:

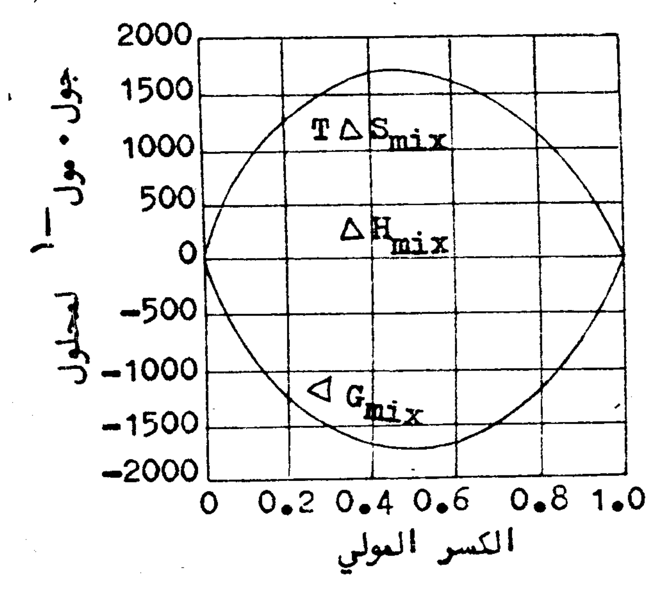
$$\Delta G_{(sol)} = n_A [\Delta G_f^o(A) + RT \ln x_A] + n_B [\Delta G_f^o(A) + Rt \ln x_B]$$

$$\Delta G_{(sol)} = x_A [\Delta G_f^o(A) + RT \ln x_A] + x_B [\Delta G_f^o(B) + RT \ln x_B] \qquad (10\text{-}33)$$

وان مساهمة مكونات المحلول في طاقة كبس الحرة تكون:

$$\Delta G_{(soln)} = \Delta G_f^o(A) + RT \ln x_A$$

$$\Delta G_{(soln)} = \Delta G_f^o(B) + RT \ln x_B \qquad \text{..........(10-34)}$$



الشكل (10-3): مخطط التغيرات في الدوال الثرموديناميكية لتكوين 1 مول من محلول مثالي

11-10 الصفات الدينمية الحرارية للمحلول الحقيقي

Thermodynamic properties of Real Solution

ان الصفات الدينمية الحرارية للمحلول الحقيقي ΔV_{mix} و ΔH_{mix} يمكن قياسها مباشرة وان قيم ΔG_{mix} و ΔS_{mix} يمكن حسابها من قيم الضغوط البخارية المتوفرة.

ان طاقات كبس الحرة المولارية لابخرة السوائل التي ستكون المحلول ستكون مساوية لطاقة كبس الحرة للسوائل نفسها والتي تكون في حالة توازن مع الابخرة. وان طاقة كبس الحرة المولارية لبخار المحلول تكون مساوية لطاقة كبس الحرة المولارية للمحلول نفسه والمتوازن مع البخار، لذلك فان الحصول على ΔG لتكوين بخار المحلول من ابخرة مكونات المحلول، سيمكننا من تعيين هذه القيمة (أى ΔG) للمحلول نفسه.

ان فائدة هذه الطريقة هي امكانية معاملة الابخرة كغازات مثالية وعلى هذا الاساس يمكن معرفة مساهمة كل مكون في تغير طاقة كبس الحرة للمزيج في الحالة البخارية كما يلي:

فبالنسبة الى x_A مول من المكون A في حالة البخار تكون

$$\Delta G_{mix}(A) = x_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^o} \qquad \text{..........(10-35)}$$

وبالنسبة الى x_B مول من المكون B في طور البخار فأن:

$$\Delta G_{mix}(B) = x_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^o} \qquad \text{..........(10-36)}$$

وعليه يكون تغير طاقة كبس الحرة للمزيج البخارى كما يلي:

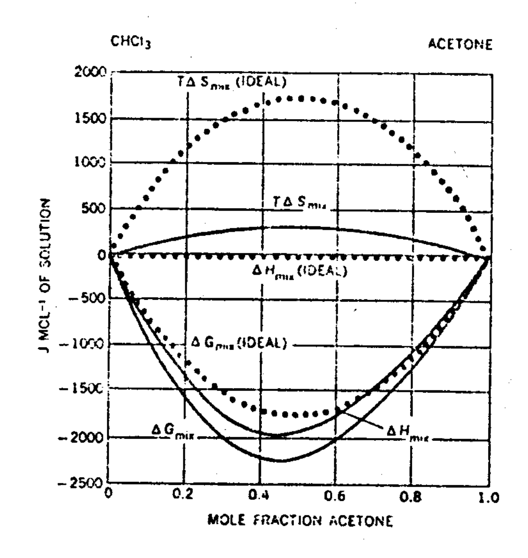
$$\Delta G_{mix} = RT \left(x_A \ln \frac{P_A}{P_A^o} + x_B \ln \frac{P_B}{P_B^o}\right) \qquad \text{..........(10-37)}$$

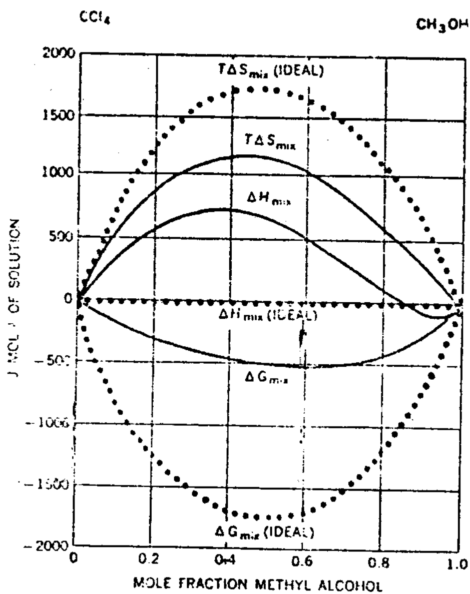
تمثل P_A و P_B في هذه المعادلة الضغطان البخاريان للمكونين A و B فوق المحلول الذي يحوى على كسريين موليين مقدارهما x_A و x_B من كل منهما. وتمثل P°_A و P°_B الضغطان البخاريان لكل من A و B في الحالة النقية يمكن الحصول على قيم الضغوط البخارية المطلوبة في المعادلة (10-37).

وأخيراً فان S_{mix} أو S_{mix} T يتم الحصول عليها من المعادلة

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \qquad \text{..........(10-38)}$$

ان قيم الضغوط البخارية تستعمل مع قيم الانثالبية لاعطاء مخطط القيم الدينمية الحرارية (الرسم 10-4) الذي يوضح القيم الدينمية لمحلول مثالي ومحلول حقيقي.





المخطط (4-10): التغيرات في الدوال الثرموديناميكية لتكوين محاليل حقيقية.

12-10 طاقات كبس الحرة لمكونات المحلول: المذيبات

ان التغيير في طاقة كبس الحرة الذي يحدث عند مزج n_A مع n_B من مكونات محلول له ضغوط جزئية P_A و P_B:

$$\Delta G_{mix} = n_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^o} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^o} \qquad \text{..........(10-39)}$$

وكذلك يمكن ان يعبر عن ΔG_{mix} بدلالة المكونات النقيه والمحلول كما في هذه المعادلة:

$$\Delta G_{mix} = (n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B) - (n_A G_A^o + n_B G_B^o) \qquad \text{..........(10-40)}$$

حيث

$$\bar{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{n_B} \quad , \quad \bar{G}_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{n_A}$$

وان G_A و G_B تشيران الى طاقة كبس الحرة المولارية للمكونات غير الممتزجة وتمثلان طاقة كبس الحرة القياسية للتكوين.

يمكن ان تصبح المعادلتين (10-39) و (10-40) بالشكل التالي:

$$n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B = n_A G_A^o + n_A RT \ln \frac{P_A}{P_A^o} + n_B G_B^o + n_B RT \ln \frac{P_B}{P_B^o} \qquad \text{(10-41)}$$

ولذلك فان

$$\bar{G}_A = G_A^o + RT \ln \frac{P_A}{P_A^o} \qquad \text{..........(10-42)}$$

و

$$\bar{G}_B = G_B^o + RT \ln \frac{P_B}{P_B^o}$$

يمكن الحصول على قيم G_A و G_B من قيم الضغوط البخارية المتوفرة اذا كان A يمثل المذيب ويفرض أن المحلول مخفف (قانون راؤولت اعتماده):

$$x_A = P_A / P_A^o$$

وتكون المعادلة (10-42)

$$\bar{G}_A = G_A^o + RT \ln x_A \qquad ....(10\text{-}43)$$

تستعمل المعادلة (10-43) للمحاليل المثالية والحقيقية المخففة، ولكن في حالات المحاليل الحقيقية وفي التركيز العالي. فأن من الأنسب ادخال الفعالية (a) والتي تكون مساوية لـ P_A/P_A لذلك فان طاقة كبس الحرة المولارية الجزئية للمحاليل الحقيقية سوف تكون:

$$\bar{G}_A = G_A^o + RT \ln a_A \qquad ....(10\text{-}44)$$

ونتوقع ان تقترب a_A الى x_A للمذيب في المحلول المخفف، لذلك فسيكون من المناسب ان ندخل معامل الفعالية والذي يعطى في العلاقة:

$$\gamma = \frac{a_A}{x_A} \qquad\qquad a_A = \gamma\, x_A$$

10-13 طاقات كبس الحرة لمكونات المحلول: المذاب

للمحاليل التي يكون المذاب فيها صلب أو غاز ويوجد بكميات قليلة، في هذه الحالة يمكن استعمال قانون هنرى والذي ينص على ان الضغط البخارى يتناسب مع الكسر المولي للمذاب، وكذلك فان الكسر المولي والتركيز المولالي يتناسب احدهما مع الاخر كلما يصبح المحلول اكثر تخفيضاً. وان قانون هنرى يصبح:

$$P_B = k\, x_B \qquad \text{أو} \qquad P_B = k' m \qquad ....(10\text{-}45)$$

حيث x_B و m يمثلان الكسر المولي والمولالية للمكون B على التوالي. و k و k' هما ثابتا قانون هنرى.

ان الفرق بين الطاقة الحرة المولالية الجزئية للمذاب في تركيزين مختلفين يمكن ان يكتبها بدلالة الضغط البخاري للمذاب في محلولين:

$$(\bar{G}_B)_2 - (\bar{G}_B)_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{..........(10-46)}$$

وبافتراض ان يكون تركيز المحلولين واطيء جداً بحيث يمكن ان يحققا قانون راؤولت، فانه باستعمال المعادلة (10-45) يكون:

$$(\bar{G}_B)_2 - (\bar{G}_B)_1 = RT \ln \frac{x_2}{x_1} \qquad \text{..........(10-47)}$$

أو

$$(\bar{G}_B)_2 - (\bar{G}_B)_1 = RT \ln \frac{m_2}{m_1}$$

لأجل التقدم اكثر في اشتقاق قيم الدينمية الحرارية للمذاب، يجب أن نفكر باختيار مرجع يستعمل لمقارنة طاقات كبس الحرة المولالية الجزئية للمذاب. ان المادة الصلبة النقية لاتكون مناسبة لان صفات المذاب النقي يختلف عن صفاته عندما يستعمل كمذاب لتكوين محلول ولذلك فانه لايمكن ان يستعمل في المسائل المتعلقة بالمحاليل.

للمواد المذابة لتكوين محاليل تخضع لقانون هنرى وباستعمال المعادلة (10-47)، فان من المناسب ان نختار تركيزا قيمته (1) مولال كحالة قياسية.

لذلك يمكن كتابة:

$$\bar{G}_B = \bar{G}_B^{o} + RT \ln m \qquad \text{..........(10-48)}$$

حيث G_B تمثل طاقة كبس الحرة المولالية الجزئية للمذاب في محلول تركيز (1 m) وكذلك كون m تمثل نسبة المولالية الى مولالية واحدة.

وكمثال لايجاد قيمة طاقة كبس الحرة للحالة القياسية تعطى حالة محلول الاوكسجين في الماء. حيث أن ذوبان الاوكسجين في الماء عند ضغط 1 جو و °25 هو 0.00115 مول في 1000 غرام من الماء، حيث يكون $O_{2(g)}$ عند 1 جو في توازن مع $O_{2(aq)}$ عند تركيز 0.00115 مولال، وان طاقة كبس الحرة للاوكسجين المذاب عند هذا التركيز تكون مساوية للاوكسجين غير المذاب، وان طاقة كبس الحرة القياسية لتكوين الاوكسجين تساوي صفرا، ولذلك فان طاقة كبس الحرة للتكوين ΔG_f، بالنسبة لتركيز 0.0015 مولال هي ايضاً تساوى صفرا وباستعمال المعادلة (10-48) تكون:

$$0 = \Delta \bar{G}_f^o [O_{2\,(aq)}] + 2.3\,(8.31)\,(298.15)\log 0.00115$$

و

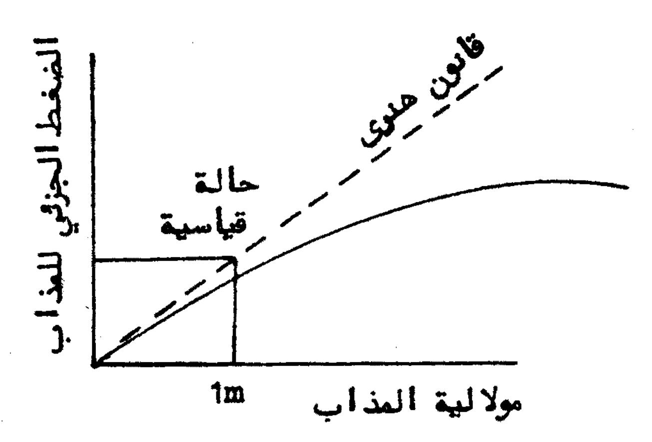
$$\Delta \bar{G}_f^o [O_{2(aq)}] = 16780\ J$$

لذلك فان طاقة كبس الحرة التي يجب أن يملكها الاوكسجين حتى يكون عند تركيز قدرة 1 مولال في درجة °25 تكون مساوية 16780 J وعند تركيز آخر فان الطاقة الحرة المولالية تكون:

$$\Delta \bar{G}_f = 16780 + RT\, m\, \ln j$$

النتيجة ذات قيمة مهمة لحساب التغير في الطاقة الحرة ولموقع التوازن بعدد من التفاعلات الحياتية والطبيعية التي تحدث في المحاليل المائية المشتملة على الاوكسجين المذاب.

كما في حالة الغازات فان الطريقة المتبعة هي اختيار حالة قياسية كحالة نظرية يمتلكها المذاب اذا كان قانون راؤولت يطبق لحد محلول تركيزه 1 m. هذه الطريقة تقترح بيانيا كما في الشكل (10-5):



الشكل (10-5): مخطط للحالة القياسية لمذاب في محلول عند عدم امكانية تطبيق قانون هنري لحد تركيز قدره 1 m .

في النطقة المثالية تكون قيمة m مساوية الى P/k، وباستعمال فعالية المذاب a_B، وهذه الفعالية تتناسب مع الضغط الجزيئي لـ B، وكذلك $a_B = P_B k$ وثم كما في الشكل (10-5) الذي يقترح كون الفعالية تساوي المولارلية في حدود التركيز المولارى المخفف.

ان الحالة القياسية للمذاب يمكن تعريفها بكونها ذات فعالية واحدة ويمكن أن تكتب:

$$\bar{G}_B = \bar{G}_B^o + RT \ln a_B \qquad \text{..........(10-49)}$$

حيث $\bar{G}^o_B$ تمثل طاقة كبس الحرة المولالية الجزئية للحالة القياسية، أي قيمة G_B عندما تكون $a_B = 1$. وبمقارنة المعادلة رقم (10-48) مع (10-49) وبادخال معامل الفعالية $(a_B/m) = \gamma$ وسيكون بالامكان كتابة المعادلة بالشكل التالي:

$$\bar{G}_B = \bar{G}_B^o + RT \ln \gamma m \qquad \text{..........(10-50)}$$

14-10 فعالية المذاب من صفات المذيب: تطبيق لمعادلة كبس ـ دهام

ان الفكرة هي تطوير علاقة بين طاقات كبس الحرة لمذاب مفرد والمذيب في المحلول وان العلاقة المستعملة هي:

$$dG = \bar{G}_A\, dn_A + \bar{G}_B\, dn_B$$

حيث

$$\bar{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{n_B} \quad , \quad \bar{G}_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{n_A}$$

ان سرعة تغير الطاقة الحرة للمحلول مع اضافة المذيب A تعطى للمعادلة التالية:

$$\frac{dG}{dn_A} = \bar{G}_A + \bar{G}_B \frac{dn_B}{dn_A} \qquad \text{..........(10-51)}$$

يمكن الحصول على 10-51 من تفاضل المعادلة

$$G = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B$$

بالنسبة الى n_A

حيث

$$\frac{dG}{dn_A} = n_A \frac{d\bar{G}_A}{dn_A} + \bar{G}_A + n_B \frac{d\bar{G}_B}{dn_A} + \bar{G}_B \frac{dn_B}{dn_A} \qquad \text{......(10-52)}$$

ومن مقارنة المعادلتين (10-51) (10-52) نحصل على معادلة كبس ـ دهام

$$n_A \frac{d\bar{G}_A}{dn_A} = -n_B \frac{d\bar{G}_B}{dn_A} \qquad \text{..........(10-53)}$$

ويمكن أن نحصل على شكل آخر من هذه العلاقة وذلك بقسمة البسط والمقام في طرفي المعادلة (10-53) على $n_A + n_B$ للحصول على الكسر المولي:

$$x_A \frac{d\bar{G}_A}{dx_A} = -\, x_B \frac{d\bar{G}_B}{dx_A} \qquad \text{..........(10-54)}$$

ان الطاقة الحرة الجزئية المولارية للممذيب او المذاب يمكن ان تكون

$$\bar{G} = \bar{G}^{o} + RT \ln a$$

وكذلك

$$\frac{d\bar{G}_A}{dx_A} = RT \frac{d(\ln a_A)}{dx_A}$$

و

$$\frac{d\bar{G}_B}{dx_B} = RT \frac{d(\ln a_B)}{dx_A}$$

وبالمقارنة مع المعادلة (10-54) نحصل على

$$x_A \frac{d(\ln a_A)}{dx_A} = -x_B \frac{d(\ln a_B)}{dx_A} \qquad \text{..........(10-55)}$$

أو

$$d(\ln a_B) = -\frac{x_A}{x_B} d(\ln a_A) \qquad \text{..........(10-56)}$$

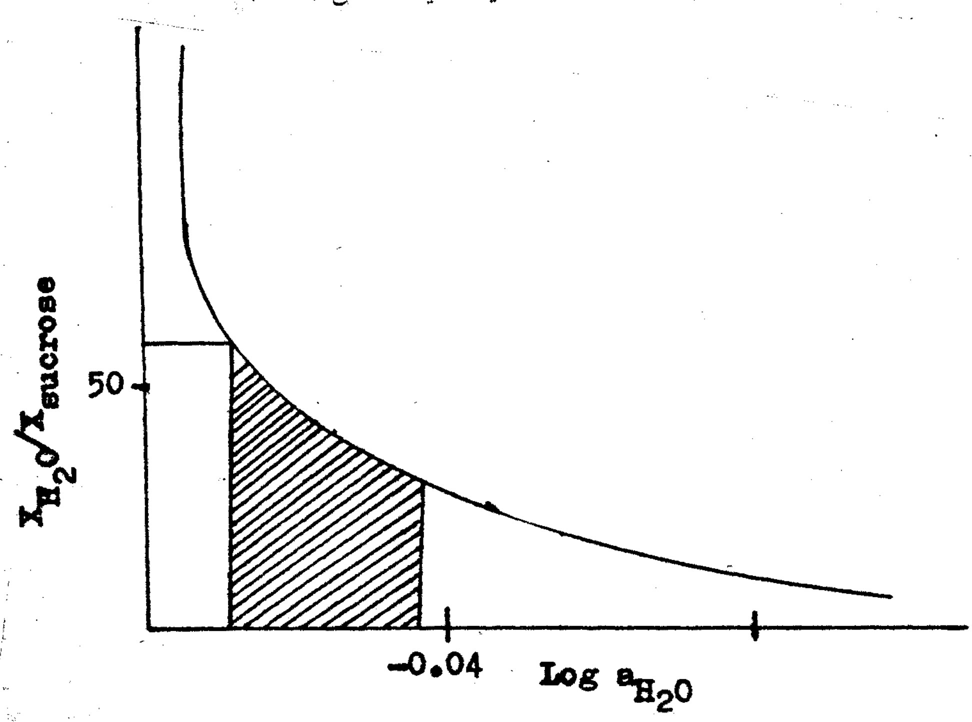
وبالتكامل نحصل على:

$$\ln \frac{a''_B}{a'_B} = -\int_{a'_B}^{a''_B} \frac{x_A}{x_B} d(\ln a) \qquad \text{..........(10-57)}$$

أو

$$\log \frac{a'_B}{a''_B} = \int_{a'_B}^{a''_B} \frac{x_A}{x_B} d(\log a_A) \qquad \text{(10-58)}$$

ويمكن اجراء التكامل بطريقة الخط البياني كما في الشكل (10-6)



الشكل (10-6): المخطط لتكامل المعادلة (58) لمجموعة ماء. سكروز عند درجة 0° المنطقة المخططة تستعمل للحصول على الفروق بين فعالية المذاب بين الكسور المولية للمذاب.

15-10 الخواص المترابطة Colligative properties

من المعلوم ان يكون سلوك المحاليل أقرب الى المثالية كلما زاد تخفيفها وبالتالي تسهل دراسة صفاتها. هناك أربع صفات خاصة بالمحلول المثالي تعرف بالصفات الترابطية والتي تلعب دوراً مهماً في تطوير الكيمياء الفيزيائية لانها تساعد على حساب الاوزان الجزيئية للمواد غير المتغايرة. وهذه الصفات هي الانخفاض في الضغط البخارى والارتفاع في درجة الغليان والانخفاض في درجة الانجماد أو الضغط التنافذى. وان قيم هذه الصفات في المحاليل المخففة تعتمد فقط على تركيز المذاب وليس على الصفات الكيميائية.

1- الانخفاض في الضغط البخارى Vapor pressure lowering

يمكن الحصول على الانخفاض النسبي للضغط البخارى في المحاليل التي تخضع لقانون راؤولت بالطريقة التالية:

$$\Delta P_A = P_A^o - P_A \qquad \text{..........(10-59)}$$

$$= P_A^o - x_A P_A^o$$

حيث P°_A الضغط البخارى للمادة A في الحالة النقيه في درجة حرارة T وان P_A الضغط البخاري للمادة A في المحلول. باعادة ترتيب المعادلة (10-59) تصبح بالشكل:

$$\frac{\Delta P_A}{P_A^o} = 1 - x_A = x_B$$

ولما كان $x_B = \dfrac{W_B / M_B}{\dfrac{W_A}{M_A} + \dfrac{W_A}{M_B}}$ فعليه تصبح هذه المعادلة كما يلي:

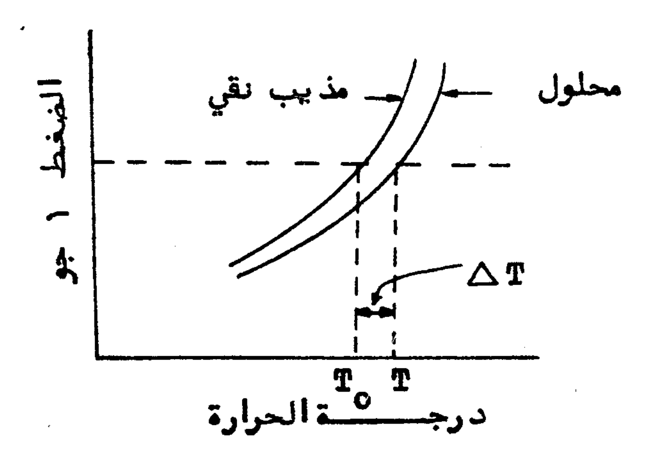
$$\frac{\Delta P_A}{P_A^o} = \frac{W_B / M_B}{\dfrac{W_A}{M_A} + \dfrac{W_B}{M_B}} \qquad \text{..........(10-60)}$$

حيث W_A و W_B تمثلان وزن كل من المادتين A و B في المحلول وان M_A و M_B هما الوزنان الجزيئيان للمكونين A و B على التوالي اذا كان B يمثل المذاب المراد تعيين وزنه الجزيئي واذا افترضنا ان المحلول مخفف بحيث ان n_B أقل بكثير من n_A، فسوف يكون بالامكان اهمال الحد الثاني في المقام بحيث تكون المعادلة (10-60) كالتالي:

$$M_B = \frac{W_B M_B}{W_A} \cdot \frac{P_A^o}{\Delta P_A} \qquad \text{..........(10-61)}$$

2- الارتفاع في درجة الغليان Boiling-point elevation

يمكن تعريف درجة غليان السائل على انها درجة الحرارة التي عندها يتساوى الضغط البخارى للسائل مع الضغط الجوى. ان العلاقة بين الضغط البخارى مع درجة الحرارة توضح بالمخطط التالي (مخطط 10-7) والذي يشير الى العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة، وبسبب كون الضغط البخارى للمحلول المخفف لمذاب غير طيار يكون دائماً أقل من الضغط البخارى للمذيب النقي في نفس درجة الحرارة، فان المحلول يجب ان يتجه نحو درجة حرارة أعلى من المذيب النقي حتى يصبح ضغطه البخارى مساو للضغط الجوى. ان هذا الارتفاع في درجة الغليان يعتمد على الانخفاض في الضغط البخارى وبالتالي على تركيز المذاب (استنادا الى قانون راؤولت).



الشكل (10-7) : مخطط تغير الضغط البخارى مع درجة الحرارة او درجة الغليان مع الضغط .

لأجل الحصول على علاقة بين الارتفاع في درجة الغليان والتركيز فاننا سنستعمل المعادلة التالية لمول واحد من المحلول عند درجة الغليان T .

$$\mu_{A(sol)} = \mu_A^o (l) + RT \ln x_A \qquad \text{.........(10-62)}$$

حيث $\mu^{o}_{A}(l)$ هو الجهد الكيميائي للمذيب A النقي عند درجة T تحت ضغطه البخاري في الحالة النقية P^{o}_{A}.

واستناداً الى المعادلة (10-6) وعندما يكون الضغط الخارجي P ثابتاً ولان

$$\mu_{A(sol)} = \mu_{A(v)}$$

يمكننا الحصول على

$$\mu_A(v) = \mu^{o}_{A}(1) + RT \ln x_A \qquad \text{..........(10-63)}$$

$$\frac{\mu_A(v) - \mu^{o}_{A}(1)}{T} = R \ln x_A \qquad \text{..........(10-64)}$$

وعند ملاحظة العلاقة:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H_A(1)}{T^2}$$

يتفاضل المعادلة (10-64) بالنسبة لـ T عند ضغط ثابت P تكون هذه العلاقة بالنسبة للسائل كما يلي:

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu^{o}_{A}(1)}{T}}{\partial T}\right)_P = \frac{-H_A(1)}{T^2}$$

وللبخار بالشكل

$$\left(\frac{\partial \frac{\mu_A(v)}{T}}{\partial T}\right)_P = \frac{-H_A(v)}{T^2}$$

$$\frac{H_{A(v)} - H_{A(l)}}{T^2} = -R\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T}\right)_P$$

حيث $(H_A(v) - H_A(l))$ تمثل التغير في الانثالبي لعملية التبخر لمول واحد من السائل النقي A عند درجة T . ويجب ان تكون ΔH_{vap} للمادة النقية A عند T_o التي تمثل درجة الغليان للمادة النقية A عند ضغط P وعندئذ تصبح المعادلة (10-65) بالشكل التالي :

$$- d \ln x_A = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} dT$$

وسوف يكون بالامكان الحصول على علاقة بين x_A و T بأخذ التكامل بين T_o و $x_{A=1}$ لسائل نقي و T و x_A لمحلول وبافتراض ان ΔH_{vap} ثابتة عند هذا الحد من تغير درجة الحرارة :

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{vap}}{R} (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}) \qquad \text{..........(10-66)}$$

$$= \frac{\Delta H_{vap}}{R} (\frac{T_o - T}{T_o T})$$

وبتعويض $T\text{-}T_o = \Delta T, x_A = 1\text{-}x_B$ نحصل

$$\ln (1 - x_R) = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{\Delta T}{T_o T} \qquad \text{..........(10-67)}$$

ويمكن جعل المعادلة اعلاه بشكل اكثر ملائمة وذلك بالتعويض عن $\ln(1\text{-}x_B)$ بـ $-x_B$ وهذا ممكن للمحاليل المخففة وكذلك فان T_o يساوي تقريباً T ويكون $TT_o \simeq T_o^2$ وتكون المعادلة (10-67) كالتالي :

$$x_B = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{\Delta T}{T_o^2} \qquad \text{..........(10-68)}$$

وبسبب كون المحلول مخففاً وان x_B صغيرة مقارنة بالواحد الصحيح فان x_B تكون مساويه تقريباً الى n_B/n_A وبذلك فان (10-68) تصبح :

$$\Delta T = \frac{W_B M_A}{W_A M_B} \frac{RT_o^2}{H_{vap}} \qquad \text{..........(10-69)}$$

يمكن تبسيط المعادلة اعلاه اكثر باستعمال المولالية m والتي يمكن كتابتها بالشكل التالي :

$$m = \frac{W_B}{W_B\ M_B} \times 1000$$

وسوف تكون المعادلة (10-69)

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{1000\ h_v}\ m$$

حيث h_v حرارة تبخر غرام واحد من المذيب .

في المعادلة (70-107) كل القيم فيها ثابتة عدا m لذلك تصبح :

$$\Delta T = K_b\ m \qquad \text{..........(10-71)}$$

ويسمى K_b ثابت الارتفاع في درجة الغليان المولالي .

جدول بثوابت الارتفاع في درجة الغليان المولاري عند ضغط ١ جو

المذيب	K_b
١ـــ الماء	0.50
٢ـــ الكحول المثيلي	0.83
٣ـــ الكحول الاثيلي	1.22
٤ـــ الاسيتون	1.73
٥ـــ البنزين	2.53
الكلوروفورم	3.63

ونظراً للتقريب الذي تم اجراؤه عند اشتقاق المعادلة (10-71) فان التناسب بين ΔT و m يكون فقط صحيحاً للمحاليل المخففة ، وكذلك يوجد توافق بين القيمة النظرية لـ K_b وقيمة $\Delta T/m$ المحسوبة . ولاجل حساب الوزن الجزيئي لمذاب مجهول من هذه المعادلات فان المعادلة المناسبة تكون :

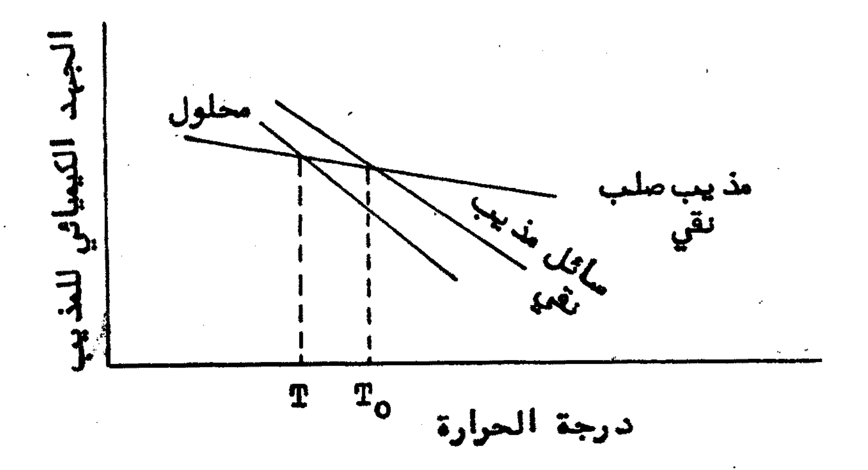
$$\Delta T = \frac{1000\ K_b\ W_B}{W_A M_B} \qquad \text{..........(10-72)}$$

او

$$M_B = \frac{1000\ K_b\ W_B}{\Delta T\ W_A} \qquad \text{..........(10-73)}$$

3 ـــ الانخفاض في درجة الانجماد Freezing-point depression

في حالة التوازن بين المحلول والمذيب الصلب النقي ، فان الجهد الكيميائي للمذيب في كلا الطورين يجب ان يكون متساو ، كما موضح في الرسم (10-8) . ويتطلب هذا ان تكون حرارة التوازن اقل من نقطة انجماد المذيب النقي . للمحلول المثالي في ضغط محدد ، كالضغط الجوي مثلاً ، فان المساواة بين الجهد الكيميائي للمذيب في الحالة الصلبة والسائلة يعطي بالمعادلة التالية :



الشكل (10-8) : مخطط للجهد الكيميائي لمذيب في طور صلب نقي ، طور عند سائل نقي ، ومحلول معتمداً على درجة الحرارة

$$\mu_A^o(s) = \mu_A^o(l) + RT \ln x_A \qquad ....(10\text{-}74)$$

وبذلك تكون :

$$\frac{\mu_A^o(s) - \mu_A^o(l)}{T} = R \ln x_A \qquad (10\text{-}75)$$

بتفاضل كلا الطرفين بالنسبة الى T عند ضغط ثابت P نحصل على :

$$R\, d \ln x_A = \frac{H_{A(l)} - H_{A(s)}}{T^2} dT \qquad ....(10\text{-}76)$$

وهذه المعادلة يمكن ان تكتب بالصيغة التالية :

$$d\ln x_A = \frac{\Delta H_{AF}}{RT^2} \qquad ....(10\text{-}77)$$

حيث H_{AP} تمثل حرارة انصهار المذيب النقي .

وعند تكامل هذه المعادلة بين T_c و $x_A = 1$ للمذيب النقي و T و x_A للمحلول نحصل على هذه المعادلة :

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{AF}}{R} \left(\frac{T - T_o}{TT_o}\right) \qquad ....(10\text{-}78)$$

وعند اجراء نفس التقريب السابق فان :

$$\Delta T = K_f\, m \qquad ....(10\text{-}79)$$

حيث $\Delta T = T\text{-}T_o$ وتمثل الانخفاض في درجة الانجماد . وان K_f يمثل ثابت الانخفاض في درجة الانجماد المولالي ويعطي بالصيغة التالية:

$$K_f = \frac{RT_o^2}{1000\, h_f} \qquad (10\text{-}80)$$

في هذه المعادلة فان h_f تمثل حرارة انصهار غرام من المذيب وان قيم K_f لعدد من المذيبات تعطى في الجدول التالي :

جدول رقم : ثوابت الانخفاض المولالي لعدد من المذيبات

المذيب	K_f
١ــ الماء	1.85
٢ــ حامض الخليك	3.90
٣ــ البنزين	5.12
٤ــ الفينول	5.30
٥ــ النتروبنزين	6.90

ان الوزن الجزيئي لمذاب مجهول B لمحلول مخفف يعطي بالمعادلة :

$$M_B = \frac{1000\ K_f}{\Delta T} \frac{W_B}{W_A} \qquad \text{..........(10-81)}$$

اذا كان المذاب في المحلول يتفكك الى جزيئات او آيونات او اذا كانت جزيئات ثنائية او بوليمرات ، فان الوزن الجزيئي الذي نحصل عليه في هذه الطريقة هو عدد معدل الوزن الجزيئي ويعرف بانه مجموع كل الاجزاء الموجودة في المحلول من حاصل ضرب الوزن الجزيئي في الكسر المولي :

$$\bar{M} = \sum_i M_i\, X_i \qquad \text{..........(10-82)}$$

ان انخفاض درجة انجماد النموذج نسبة الى درجة انجماد المادة في الحالة النقية يكون مؤشراً لدرجة نقاوة النموذج .

16-10 التنافذ والضغط التنافذي Osmosis and OsmoticPressure

ينبغي هنا البدء في التوازن الفيزيائي ، التوازن الذي يظهر في عمليات لايوجد فيها تغير كيميائي ، وتشمل على محاليل وليست مادة واحدة . هناك بعض الصفات التي تدرس من خلال مقارنة طاقة كبس الحرة للمذيب في الحالة النقية وفي

المحلول ويمكن الحصول على طاقة كبس الحرة من فرق الطاقة بين بخار المذيب فوق المحلول وبخار المذيب فوق المذيب النقي كما في المعادلة التالية :

$$G_{A\,(\text{محلول})} - G_{A\,(\text{مذيب نقي})} = RT \ln \frac{P_{A\,(\text{محلول})}}{P_{A\,(\text{مذيب نقي})}} \qquad (10 - 83)$$

بصورة عامة عند التعامل مع صفات مذيب ما فان المذيب النقي يعتبر الحالة القياس وتكتب المعادلة الاخيرة بالشكل التالي :

$$G_A - G_A^o = RT \ln \frac{P_A}{P_A^o} \qquad \text{..........(10-84)}$$

ولاجل الانتقال من صفات التوازن البخاري الى حدود تراكيز المحاليل يجب ان تستعمل قانون راؤوليت ، والذي يستعمل للمحاليل المثالية وللمحاليل الحقيقية المخففة ويكتب كما يلي :

$$P_A = x_A P_A^o \qquad \text{..........(10-85)}$$

حيث x_A يمثل الكسر المولي للمذيب . لذلك فان الضغط البخاري للمذيب ينخفض كلما اضيفت كميات من المذاب ويمكننا هذا القانون من ان نستبدل P_A/P_A^o بالكسر المولي x_A في المعادلة (10-84) لنحصل على :

$$G_A - G_A^o = RT \ln x_A \qquad \text{..........(10-86)}$$

بما ان x_A يتغير من الواحد الى قيم اصغر كلما اضيفت كميات من المذاب ، فان طاقة كبس الحرة للمذيب تكون اقل في المحلول مما هي عليه في المذيب النقي .

اذا اعتبرنا ان n_A يمثل عدد مولات المذيب وان n_B عدد مولات المذاب فان الكسر المولي هو :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

وان المعادلة (10-86) تكون :

$$G_A = G_A^o + RT \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad \text{.........(10-87)}$$

ان الكمية التي ستكون لها فائدة هي

$(\partial G_A / \partial n_B)_{T,n_A}$

وتمثل التغير في طاقة كبس الحرة للمذيب لكل مول من المذاب المضاف عندما تكون درجة الحرارة T وعدد مولات المذيب ثابتين. وان هذه الكمية التي تعرف بالجهد الكيميائي يمكن الحصول عليها من المعادلة (10-87)

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial n_B}\right)_{T,n_A} = RT \frac{\partial}{\partial n_A} \left(\ln \frac{n_A}{n_A + n_B}\right) \qquad \text{.........(10-88)}$$

$$= RT \frac{\partial}{\partial n_B} (\ln n_A - \ln (n_A + n_B)) \qquad \text{.........(10-89)}$$

$$= - RT \frac{\partial}{\partial n_B} (\ln (n_A + n_B))$$

$$= - \frac{RT}{n_A + n_B} \qquad \text{.........(10-90)}$$

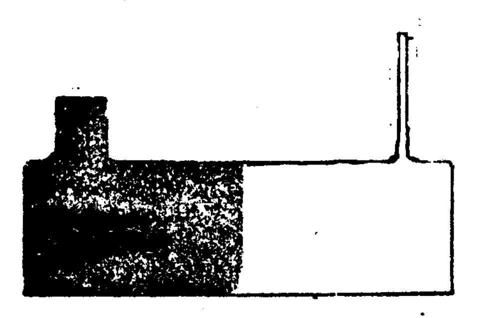
او

$$dG_A = - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \qquad \text{.........(10-91)}$$

تضاف المعادلة (10-91) الى معادلة طاقة كبس الحرة لمكونة واحدة لنحصل على المعادلة التالية :

$$dG_A = V_a dP - S_A dT - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \qquad \text{.........(10-92)}$$

لقد اعتمد الضغط التنافذي على الفكرة المبينة في التصميم التالي :



المخطط (9-10)

ويعرف الضغط التنافذي بانه الضغط الاضافي الذي يجب فرضه على المحلول بحيث ان المذيب لاتكون له القدرة على المرور في الاتجاهين عبر الغشاء نصف الناضح. وان هذا الضغط الاضافي يزيد طاقة كبس الحرة للمذيب في المحلول بحيث انها تؤول الى قيمة مساوية لطاقة كبس الحرة للمحلول. ان طاقة كبس الحرة للمذيب في المحلول تنخفض كما مبين في المعادلة (86-10) نتيجة للمذاب الاضافي لان الوارد في المعادلة المذكورة ينخفض من x_A للمذيب النقي الى قيمة اقل عند اضافة المذاب. وبما ان المذيب الموجود في اناء المذيب النقي لايتعرض الى قوى تغير من طاقته الحرة، فان التوازن يمكن ان يبقى فقط اذا كانت محصلة التغير في طاقة كبس الحرة للمذيب في حاوية المحلول تساوي صفراً. وبما ان درجة الحرارة تبقى ثابتة، فان الحد $S_A\,dT$- في المعادلة (92-10) يحذف من المعادلة لتصبح كالاتي :

$$V_A dP = \frac{RT}{n_A + n_B}\ dn_B \qquad \text{..........(10-93)}$$

بالتكامل ولايجاد ان الضغط المضاف والذي يجب تطبيقه عندما يضاف n_B مول من المذاب يمكن تبسيطه بافتراض ان n_B التي تمثل عدد مولات المذاب هي صغيرة مقارنة بـ n_A (عدد مولات المذيب). وبما ان n_A تكون ثابتة، لذلك فان مجموع $(n_A + n_B)$ يكون تقريباً ثابتاً. وبافتراض ان الحجم المولاري للمذيب V_A هو ثابت القيمة وهو نفس القيمة التي يملكها في الحالة النقية بصورة تقريبية، لذلك فان المعادلة (93-10) تكون :

$$V_A \int_{P_{solvent}}^{P_{solution}} dP = \frac{RT}{n_A + n_B} \int_0^{n_B} dn_B \quad \text{..........(10-94)}$$

$$V_A (p_{solution} - p_{solvent}) = \frac{n_B}{n_A + n_B} RT$$

او

$$V_A \pi = x_B RT$$

تمثل π الضغط المضاف المسلط على المحلول وهو الضغط التنافذي.

هناك اختلاف في فهم للنتيجة اعلاه نحصل عليها بقرب المعادلة (95 - 10) بـ n_A، عدد مولات المذيب والتي هي مساوية تقريباً لـ $(n_A + n_B)$ لتعطي :

$$(n_A V_A) \pi = n_A x_B RT \quad \text{..........(10-96)}$$

$$= n_A \frac{n_B}{n_A + n_B} RT$$

$$\approx n_B RT \quad \text{..........(10-97)}$$

واذا ادخل V بدلاً من $n_A V_A$ والذي يمثل حجم المحلول الذي يحوي على n_B مول من المذاب فيمكن كتابة المعادلة (10-97) بالشكل التالي :

$$\pi V = n_B RT \quad \text{..........(10-98)}$$

امثلة محلولة :

في احدى التجارب العملية لقياس الضغط البخاري لسائل وزنه الجزيئي 164.39 وعند درجة حرارة 35°C وجد بان في حالة تبخر 0.92 غم من السائل تكون قيمة الضغط البخاري للنظام المستخدم مساوية الى $97459\ Nm^{-2}$ نتيجة

لامرار حجم من الهواء مقداره 2151 ml ، فكم تبلغ قيمة الضغط البخاري للسائل المذكور . ؟ افرض ان الهواء المشبع ببخار السائل يخضع الى معادلة الغازات المثالية .

الحل :

الكسر المولي لبخار السائل بوجود الهواء x_1 يكون

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

حيث n_1 و n_2 يمثلان عدد مولات بخار السائل والهواء على التوالي .

$$x_1 = \frac{0.92 / 164.39}{0.92 / 164.39 + (1 \times 2.15/ 0.082 \times 308.16} = 0.0617$$

$$p_i = x_i P_t$$

$$= 0.0617 \times 97459 = 6016 \ Nm^{-2}$$

مثال :

من المعلومات المدرجة ، اوجد قابلية ذوبان حامض البنزيك في الكحول الاثيلي عند درجة 27°C على فرض ان المحلول يعتبر مثالياً .

المعلومات المتوفرة :

بالنسبة لحامض البنزويك : درجة الانصهار = 122 و $\Delta H_f = 16.73$ الكحول الاثيلي ينجمد عند 114°C- وحرارة الانصهار للكحول H_f = 8.3 ك . جول . مول$^{-1}$.

الحل :

$$\ln x_s = - \frac{\Delta H_f}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}]$$

$$\ln x_s = - \frac{16730}{8.3} [\frac{395 - 300}{300 \times 395}]$$

$$= - \frac{167.3 \times 95}{8.314 \times 1185} = - 1.614$$

$$x = 0.1994$$

تمثل هذه القيمة قابلية ذوبان حامض البنزيك في الكحول الاثيلي عند تلك الدرجة 27 .

مسائل الفصل العاشر

1 ــ احسب ΔG و ΔS لتكوين كمية من الهواء الحاوي على 1 مول من الغاز بمزج النتروجين والاوكسجين عند درجة 298.15 K يمكن اعتبار الهواء حاوياً على 80% من النتروجين و 20% من الاوكسجين حجماً

(جـ : $\Delta G_{mix} = -1239 \text{ J mol}^{-1}$)

(جـ : $\Delta S_{mix} = 4.159 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

2 ــ محلول من الكحول الاثيلي والماء في درجة 20°C له كسر مولي بالنسبة للكحول الاثيلي مقداره 0.2 . وان الحجم المولاري الجزئي للماء هو 17.9 بوحدات $cm^3 . mol^{-1}$ والحجم المولاري الجزئي النقي والماء النقي. اللازمين لعمل لتر من هذا المحلول . علماً ان كثافة الكحول الاثيلي تساوي 0.789 غم/ سم^3 . وكثافة الماء 0.998 غم/سم^3، وعلماً بان هاتين الكثافتين مأخوذتان في درجة °20 .

(جـ : حجم الكحول = 461 cm^3 وحجم الماء = 570 cm^3)

3 ــ البنزين والتلوين يكونان محلول يقترب من المثالية . ماهي القيمة المطلقة للانتروبي والحرارة القياسية والطاقة الحرة لتكوين 1 مول من محلول في درجة °25 وضغط ١ جو يحتوي على 0.3 مول من البنزين و 0.7 مول من التلوين .

4 ــ ماهي قيم كل من ΔV_{mix} ، ΔH_{mix} ، ΔS_{mix} ، ΔG_{mix} لتكوين محلول بمزج نصف مول من محلول مثالي ثنائي المكون ومتساوي المولات مع نصف مول من احد مكونات المحلول .

5 ــ ارتفعت درجة غليان البنزين من القيمة الاعتيادية 80.1 الى °82.4 باضافة

13.76 gm من مادة ثنائي الفنيل $C_6H_5C_6H_6$ الى 100 غم منه. ماهو مقدار ثابت الارتفاع لدرجة الغليان وحرارة التبخر للبنزين اعتماداً على هذه القيم.

الجواب : $\Delta H_{vap} = 31\ KJ\ .\ mol^{-1}$

الفصل الحادي عشر

الدينمية الحرارية الاحصائي

1.11 الد ينمية الحرارية الاحصائي Statistical Thermodynamics

ان اهمية الاحصاء بالنسبة الى الكيميائي هي علاقته مع بعض مواضيع الد ينمية الحرارية. خاصة القانون الثاني والثالث. وان انسب طريقة لدراسة هذا الموضوع هي من خلال فكرة الانتروبي، ففي علم الد ينمية الحرارية وعندما تكون المنظومة عند حجم ثابت، وطاقة ثابتة، في توازن ، فان الانتروبي لها نهاية عظمى (maximum) ومن منطلق الميكانيك الاحصائي، فان مثل هذه المنظومة تكون في حالة توازن عندما تكون مجموع الاحتمالات لها نهاية عظمى.

يظهر وكما اقترح من قبل العالم بولتزمان بأن هناك علاقة بين الانتروبي والاحتمالية. تعرف الاحتمالية (الداينمية الحرارية) بأنها عدد الحالات المجهرية التي تعود لتلك الحالة الدينمية الحرارية وتعطى العلاقة بين الانتروبي والاحتمالية (W) بالمعادلة الاتية:

$$S = f\,(w)$$

ان طبيعة الدالة f (W) تعرف باعتبار منظومتين لهما قيمتين من الانتروبي S_1، و S_2 واحتماليتين W_1 و W_2 على التوالي.

وبما ان الانتروبي هو صفة شاملة (Extensive)، لذا فان S_{12} للمنظومتين المتحدتين يكون مساو $S_1 + S_2$ وان الاحتمالية تكون W_{12} لهذه المنظومة وهي عبارة عن حاصل الضرب $(W_1 \times W_2)$.

$$S_{12}= S_1 +S_2 =f(W_1 \times W_2) \qquad (a)$$

وتكون بالشكل المنفصل كما يلي :

$$S_1 = f(W_1) \quad , \quad S_2 = f(W_2)$$

وبالتعويض في المعادلة (a) نحصل على

$$f(W_1 \times W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$

ولأجل ان تنطبق المعادلتان (a) و (b) لابد وان تكون قيمة S كالاتي :

$$S = k \ln W + \text{ثابت}$$

حيث k ثابت بولتيزمان ، (ثابت الغاز لجزيئة واحدة) R/N . وقد افترض من قبل بلانك بأن الثابت الاضافي يمكن ان تكون قيمته مساوية الى الصفر لتكون المعادلة الاخيرة بالشكل التالي :

$$S = k \ln W$$

وللبدء بدراسة الموضوع هذا هناك طرق عديدة منها انه اذا اعتبرنا منظومة تحتوي على N من الجسيمات المتشابهة وغير المتفاعلة كحالة جزيئات غازية عند درجة حرارة T وحجم V ، وطاقة كلية قدرها E . في هذه المنظومة تكون لبعض الجزيئات طاقة تختلف عن معدل الطاقة E / N . ولكن اذا كانت كل جزيئة لها n من مستويات الطاقة المسموح بها ، لذلك فسوف يكون هناك توزيع للجسيمات خلال مستويات الطاقة المختلفة بحيث ان n_0 من الجسيمات ربما يوجد في مستوى E_0 و n_1 في ε_1 ، n_2 في ε_2 .. و n_n من الجسيمات في مستوى E_n مهما يكن التوزيع فان الشيء الحقيقي هو ان مجموع الجسيمات N ، يكون .

$$N = \sum n_i \qquad \text{..........(11-1)}$$

وان مجموع الطاقة الكلية للمنظومة E

$$\sum n_i \varepsilon_i = E \qquad \text{..........(11-2)}$$

ان هناك عدة طرق توزيع فيها الجسيمات في المستويات المختلفة وتبقى على نفس الظروف المحددة للمعادلة (1-11) و (2-11) . المهم في الوقت الحاضر هو عدد التوزيعات المحتملة . المسألة هنا تشبه عملية توزيع عدد N من الكرات على عدد n من الصناديق بحيث ان احد الصناديق يحوي n_0 من الكرات ، والثاني يحوي على n_1 كرة وهكذا .

ان الجواب الرياضي لهذه المسألة :

$$W = \frac{N!}{n_o!\, n_1!\, n_2! \,..\, n_n!} \qquad ....(11\text{-}3)$$

حيث W تمثل عدد الترتيبات المحتملة ، و !N تساوي(1×2×3×...×N) ونفس الشيء بالنسبة للاعداد في المقام ، لذا فان في حالة N=6 و $n_0=1$ ، و $n_1=2$ ، و $n_2=3$ تكون :

$$W' = \frac{1\times2\times3\times4 \quad 5\times6}{1\times(1\times2)(1\times2\times3)} = 6$$

يسمى المقد W بالاحتمالية الدينمية الحرارية للمنظومة ، وبأخذ لوغاريتم المعادلة (3-11) :

$$\ln W = \ln N! - [\ln n_o! + \ln n_1! + \ln n_2! + .. \ln n_n!] \qquad ......(11\text{-}4)$$

$$= \ln N! - \sum \ln n_i!$$

وعندما يكون N عدد كبير كعدد افوكادور فيمكن ان يؤخذ In N حسب معادلة سترلنك التقريبية Stirlings formula .

$$\ln N! = N \ln N - N \qquad ....(11\text{-}5)$$

ويطبق نفس اليشء على n_i باعتبارها كبيرة ايضاً ، لذا تكون كما يأتي :

$$\sum \ln n_i! = \sum n_i \ln n_i - \sum n_i \qquad ....(11\text{-}6)$$

$$= \sum n_i \ln n_i - N$$

وبتعويض المعادلة (11-5) و (11-6) في المعادلة (11-4) نحصل على :

$$\ln W' = N \ln N - N - \sum n_i \ln n_i + N \quad \text{..........(11-7)}$$

$$= N \ln N - \sum n_i \ln n_i$$

2-11 التوزيع الاكثر احتمالاً The most probable Distribution

ان احد الاسس في الميكانيك الاحصائي هو التوزيع الاكثر احتمالاً للجسيمات في المنظومة ، وعندما تأخذ W' قيمة قصوى . وفي هذه الحالة فان $\delta W'$ وكذلك $\delta \ln W$ يجب ان تكون صفراً .

وبتطبيق هذا على المعادلة (11-7) تكون

$$\delta \ln W' = \delta \sum n_i \ln n_i = 0 \quad \text{..........(11-8)}$$

$$\sum (1 + \ln n_i)\, \delta n_i = 0$$

وبما ان N و E ثابتين ، فكذلك من الممكن الحصول من المعادلة (11-1) و (11-2) على المعادلتين :

$$\sum \delta n_i = 0 \quad \text{..........(11-9)}$$

$$\sum \varepsilon_i \, \delta n_i = 0 \quad \text{.........(11-10)}$$

واذا ضربت المعادلتان (11-9) و (11-10) بالتعاقب بمعاملات غير محسوبة α و (β) واضيفت الى المعادلة (11-8) نحصل مايأتي :

$$\sum (\ln n_i + 1 + \alpha + \beta \varepsilon_1)\, \delta n_i = 0 \quad \text{..........(11-11)}$$

$$\sum (\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i)\, \delta n_i = 0$$

حيث

$$\alpha = \alpha' + 1$$

ولما كان كل من الطاقة الكلية للمنظومة E وعدد الجزيئات الكلي N ثابتاً فان اي تغيير يقع هذه المنظومة قد يحصل في عدد جزيئات احد المستويات مثل n_i وهذا يكون مشتملاً عن بقية الاعداد في المستويات الاخرى، ولايحتاج ان يكون صفراً اي ان $\delta n_i \neq 0$ وعليه لابد ان يكون كل حد ضمن علاقة الجمع مساوياً الى صفر في المعادلة (11-11) اي ان :

$$\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

ويكون عدد الجزيئات في المستوى :

$$n_i = e^{-\alpha} . e^{-\beta\varepsilon_i} \quad ....(11\text{-}12)$$

ولكي نحصل على $e^{-\alpha}$ يمكن اجراء عملية الجمع لطرفي المعادلة (12-11) وعندئذ ستكون النتيجة مساوية للمعادلة (11-1) كما مبينة :

$$N = \sum n_i = e^{-\alpha} \sum e^{-\beta\varepsilon_i}$$

وتكون قيمة $e^{-\alpha}$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum e^{-\beta\varepsilon_i}} \quad ....(11\text{-}13)$$

وبما ان معدل الطاقة وفق النظرية الحركية للجزيئات لكل درجة حرية واحدة يساوي $1/2\beta$ ايضاً فاذن ستكون β كما يلي :

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad ....(11\text{-}14)$$

حيث k ثابت بولتزمان. وبادخال المعادلة (13-11) و (14-11) في المعادلة (12-11) نحصل على :

$$n_i = \frac{N e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

او

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad \text{.........(11-15)}$$

ان المعادلة (11 15) تحتاج الى تحوير بسيط لتصبح معادلة عامة، وان كل المعادلات انفة الذكر بنيت على اساس ان مستويات الطاقة غير منحلة، وطالما هناك احتمال وجود مستويات طاقة منحلة، فعلية يمكن ان يكون لكل مستوى طاقة وزن احصائي g_i لصبح المعادلة (11-15) بالشكل الاتي :

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad \text{..........(11-16a)}$$

$$= \frac{g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT}}{Q} \quad \text{..........(11-16b)}$$

حيث

$$Q = \sum g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT} \quad \text{..........(11-17)}$$

وتدعى Q بدالة التجزئة partiton function .

تعرف المعادلة (11-16) بقانون بولتزمان للتوزيع وتعطى في اية درجة حرارة T كسر العدد الكلي للجسيمات في منظومة تحوي فيها الحالة الاكثر احتمالاً او في حالة التوازن تحوي طاقة E_i . لذا فان هذه المعادلة تعبر عن التوزيع الاكثر احتمالاً للجسيمات في المنظومة بين كل مستويات الطاقة المسموحة .

3-11 دالة التجزئة The partition Function

اذا طبقنا المعادلة (11-16) على عدد من الجسيمات n_i في المستوى i وعلى عدد من الجسيمات في المستوى الارضي E_0 مع الابقاء على المقام بدون تغيير وقسمنا المعادلة في الحالة E_i على نظيرتها في الحالة الثانية E_0 نحصل على النسبة :

$$\frac{n_i}{n_o} = \frac{g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_o\, e^{-\varepsilon_o kT}}$$

حيث E_o طاقة المستوى الارضي و n_o عدد الجسيمات فيه ويمكن ان تكون :

$$= \frac{g_i\, e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_o)/kT}}{g_o} \qquad \text{..........(11-18)}$$

ولأجل الحسابات فانه من الممكن ان نعتبر $\varepsilon_o = 0$ ونأخذ كل قيم ε_i نسبة الى الحالة الاساس . وعلى هذه الاساس فان المعادلة (11-18) تصبح :

$$n_i = \frac{n_o}{g_o} g_i\; e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{.........(11-19)}$$

وبالتعويض في المعادلة (11-1) نحصل على N:

$$N = \frac{n_o}{g_o} g_o + \frac{n_o}{g_o} g_1\, e^{-\varepsilon_i/kT} + \frac{n_o}{g_o} g_2\, e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots$$

$$= \frac{n_o}{g_o} (g_o + g_1\, e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2\, e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots)$$

$$= \frac{n_o}{g_o} \sum g_i\; e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$= \frac{n_o}{g_o} Q \qquad \text{..........(11-20)}$$

ومن الممكن ان نعبر عن الصفات الدينمية الحرارية للمنظومة بدلالة Q

والمشتق $(\partial \ln Q / \partial T)_v \quad , \quad (\partial^2 \ln Q / \partial T^2)_v$

من مشتق المعادلة (11-17) يكون من الممكن ان نحصل على :

$$(\frac{\partial \ln Q}{\partial T})_v = \frac{1}{T} (\frac{Q'}{Q}) \qquad \text{..........(11-21)}$$

و

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_v = \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{Q''}{Q}\right) - \left(\frac{Q'}{Q}\right)^2 - 2\left(\frac{Q'}{Q}\right)\right]$$

حيث

$$Q' = \sum g_i \left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{..........(11-23)}$$

$$Q'' = \sum g_i \left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)^2 e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{..........(11-24)}$$

وعند الضرورة فانه من الممكن ان نحصل على Q ومشتقاتها من المجموع المؤشر في (11-17) ، (11-23) و (11-24) .

4-11 طاقة المنظومة The Energy of System

اذا اعتبرنا E هي الطاقة الكلية للمجموعة وان E_o هي طاقة الحالة الاساس فيكون :

$$E - E_o = \sum n_i \varepsilon_i \qquad \text{..........(11-25)}$$

حيث n_i تمثل عدد الجسيمات الموجودة في مستوى الطاقة E_i نسبة الى الحالة الاساس وان المجموع هو نسبة الى كل حالات الطاقة الموجودة . ومن المعادلتين (11-19) و (11-20) نحصل على :

$$n_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

وان المعادلة (11-25)

$$E - E_o = \frac{N}{Q} \sum g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$= \frac{NkT}{Q} \sum g_i \left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$= NkT \left(\frac{Q'}{Q}\right) \qquad \text{..........(11-26)}$$

وان المعادلة (11-21) تبين ان

$$Q'/Q = T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v$$

وبالتالي فان :

$$E - E_o = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v \qquad \text{..........(11-27)}$$

حيث عوض عن R ب kN .

5-11 فصل دوال التجزئة

Seperation of the partition Functions

بالنسبة للمنظومات المشتملة على جسيمات غير متفاعلة فان الطاقة الكلية للمنظومة يمكن كتابتها كمجموع للطاقة الانتقالية، الدورانية، الاهتزازية والالكترونية اي :

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e \qquad \text{..........(11-28)}$$

وباستعمال المعادلة (11-27) للتعبير عن كل شكل من اشكال الطاقة :

$$E_t - E_o = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_v \qquad \text{..........(11-29)}$$

$$E_r - E_{o(v)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T}\right) \qquad \text{...........(11-30)}$$

$$E_r - E_{o(v)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T}\right)_v \qquad \text{..........(11-31)}$$

$$E_e - E_{o(e)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_e}{\partial T}\right)_v \qquad \text{..........(11-32)}$$

حيث Q_t ، Q_r ، Q_v ، و Q_e هي دوال التجزئة لكل من الطاقة الانتقالية ، الدورانية ، الاهتزازية ، الالكترونية . وبتعويض المعادلة (11-27) في E والمعادلات اعلاه لكل انواع الطاقة نحصل :

$$E_o + RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v = [\, E_{o(t)} + E_{o(r)} + E_{o(v)} + E_{o(e)} \,]$$

$$+ RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\delta \ln Q_e}{\partial T}\right)_v \right]$$

$$= E_o + RT^2 \left[\frac{\partial \ln (Q_t Q_r Q_v Q_e)}{\partial T} \right]_v$$

وبذلك يكون

$$= Q_t\, Q_r Q_v Q_e \qquad \text{..........(11-33)}$$

تعطي معادلة التوزيع القياسية عدد الجزيئات n_i التي لها طاقة كلية في المدى ε_i و $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$ وهي :

$$n_i = \frac{g_i}{\alpha_e + \varepsilon_i/kT} = \frac{g_i}{B}\, e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{..........(11-34)}$$

حيث

$$e^{\alpha} = \beta = \frac{g_i}{n_i}\, e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{..........(11-35)}$$

ان مجموع قيم n_i تساوي مجموع اعداد الجزيئات n

$$n = \sum_i n_i = \frac{1}{\beta} \sum g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$\therefore\ B = \frac{1}{n} \sum g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{..........(11-36)}$$

وان الكمية $\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ والتي تمثل مجموع حدود $g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ لكل المستويات الكمية للطاقة لجزيئة واحدة، يشار لها بدالة التجزئة للجزيئة المعنية ويرمز لها بالرمز Q وتكون :

$$Q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{..........(11-37)}$$

وان المعادلة (52-11)

$$e^{\alpha} = \beta = \frac{Q}{n}$$

6-11 الانتروبي والطاقة الحرة Entropy and Free Energy

ان العلاقة بين الانتروبي S ودالة الحالة M تعطى بالعلاقة :

$$S = k \ln M \qquad \text{..........(11-38)}$$

$$\ln M = \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \qquad \text{..........(11-39)}$$

$$\therefore S = k \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i)$$

وباستعمال قانون التوزيع التقليدي :

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \varepsilon_i/kT}} \qquad \text{..........(11-40)}$$

و

$$E = \sum n_i \varepsilon_i$$

$$S = \frac{E}{T} + kn\,\alpha + kn \qquad \text{..........(11-41)}$$

$$= \frac{E}{T} + R\,\alpha + R \qquad \text{..........(11-42)}$$

ولمنظومة مكونة من N جزيئة يمكن ان تكتب المعادلة (11-28) بالشكل الاتي

$$e^{\alpha} = \frac{Q}{N} \qquad \text{..........(11-43)}$$

حيث Q هي دالة بالتجزئة لجزيئة واحدة . وتكون α :

$$\alpha = \ln \frac{Q}{N} \qquad \text{..........(11-44)}$$

ويمكن ان نعبر عن S في المعادلة (11-34) كما يلي :

$$S = \frac{E}{T} + R \ln \frac{Q}{N} + R \qquad \text{.........(11-45)}$$

$$G = E + RT - TS$$

ومن المعادلة (11-37)

$$G = -RT \ln \frac{Q}{N} \qquad \text{..........(11-46)}$$

وباستعمال المعادلة :

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_p = - S$$

وبالتعويض في المعادلة (11-37) نحصل على :

$$S = R \left[\ln \frac{Q}{N} + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_p\right] \qquad \text{..........(11-47)}$$

$$A = G - RT$$

لمول احد من غاز مثالي وبالاستعانة بالمعادلة (11-38) نحصل على

$$A = - RT \ln \frac{Q}{N} - RT \qquad \text{..........(11-48)}$$

وباستعمال تقريب سترلنك لـ In N نحصل على :

$$A = - kT \ln \frac{Q^N}{N!} \qquad \text{..........(11-49)}$$

وباستعمال معادلة الدينمية الحرارية المناسبة :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -S$$

نحصل على معادلة اخرى لاعطاء قيمة للانتروبي :

$$S = k \ln \frac{Q^N}{N!} + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v \qquad \text{..........(11-50)}$$

7-11 الطاقة والسعة الحرارية Energy and Heat Capacity

ان قيمة الطاقة الكلية يمكن ان تمثل بالدينمية الحرارية بالمعادلة الاتية :

$$E = A + TS$$

وباستعمال المعادلتين (11-41) و (11-42) لكل من A و S نحصل على :

$$E = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v \qquad \text{..........(11-51)}$$

ويمكن ان نكتب هذه المعادلة على الشكل الاتي :

$$E = \frac{RT^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v \qquad \text{..........(11-52)}$$

$$= -R \left\{\frac{\partial \ln Q}{\partial (1/T)}\right\}_v \qquad \text{..........(11-53)}$$

$$= -\frac{R}{Q} \left\{\frac{\partial Q}{\partial (1/T)}\right\}_v \qquad \text{..........(11-54)}$$

واذا عرفنا الكمية Q

$$Q' = \left\{\frac{\partial Q}{\partial (1/T)}\right\}_v = -T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v \qquad \text{..........(11-55)}$$

وباستعمال تعريف Q من المعادلة (11-27) ينتج

$$Q' = -\sum_i \frac{\varepsilon_i}{k} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{..........(11-56)}$$

لذا فان المعادلة (11-46) يصبح :

$$E = -\frac{R}{Q} Q' \qquad \text{..........(11-57)}$$

ان السعة الحرارية عند حجم ثابت يمكن الحصول عليها من تفاضل E بالنسبة لدرجة الحرارة عند ضغط ثابت وينتج

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \{RT^2 (\frac{\partial \ln Q}{\partial T})\}_v \qquad \text{..........(11-58)}$$

$$= -R \frac{\partial}{\partial T} \left\{\frac{\partial \ln Q}{\partial (1/T)}\right\}_v B \qquad \text{..........(11-59)}$$

$$= \frac{R}{T^2} \left\{\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial (1/T)^2}\right\}_v \qquad \text{..........(11-60)}$$

واذا عرفنا Q بالطريقة التالية :

$$Q'' = \left\{\frac{\partial^2 Q}{\partial (1/T)^2}\right\}_v \qquad \text{..........(11-61)}$$

$$= \sum_i (\frac{\varepsilon_i}{k})^2 g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{..........(11-62)}$$

ولذلك فان المعادلة (11-52) يمكن ان تكتب بالشكل الاتي :

$$C_v = \frac{R}{T^2} \left\{\frac{Q''}{Q} - (\frac{Q'}{Q})^2\right\} \qquad \text{..........(11-63)}$$

$$H = E + RT$$
$$H = G + TS$$

ومن المعادلتين (11-39) نحصل على :

$$H = RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T}\right)_p \qquad \text{.......(11-64)}$$

وبالتفاضل النسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط نحصل :

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left\{RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)\right\}_p \qquad \text{..........(11-65)}$$

8-11 تأثير مستوى الطاقة الصفر Effect of Zero Energy Level

بما ان دالة التجزئة تشمل مجموع عدد من الحدود الاسية الحاوية على الطاقات للمستويات الممكنة في الجزيئة ، فان من الضروري اعتبار المستوى الذي سيؤخذ كمستوى الطاقة الصفر للغازات بصورة عامة يؤخذ مستوى الطاقة الصفر لكل جزيئة ، اي ان المستوى الذي تكون اعداد كم الانتقال والاهتزاز والدوران مساوية للصفر ، هي مستويات الطاقة الصفر . انه من المهم ان نلاحظ تأثير تغير الطاقة الصفر الى اي مستوى اخر . افترض ان ε_i هي طاقة المستوى وتحسب اعتباراً من مستوى النقطة ـــ صفر للجزيئة . وبما ان التجزئة تعطى بالطريقة المعتادة :

$$Q = \sum g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT}$$

افترض الان ان الطاقة صفر تغيرت بمقدار ε_o ، لذا فان قيمة الطاقة لكل مستوى تتغير بمقدار متساوي ، لذلك فان دالة التجزئة الجديدة Q_{Eo} تعطى بالشكل التالي :

$$Q_{E_o} = \sum g_i\, e^{-(\varepsilon_o + \varepsilon_i)/kT}$$

$$= e^{-\varepsilon_o/kT} \sum g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$= e^{-\varepsilon_o/kT}\, Q \qquad \text{..........(11-66)}$$

• ان دالة التجزئة الجديدة تكون مساوية الى القيمة الاصلية مضروبة بـ $e^{-\varepsilon_o/kT}$ حيث ε_o تمثل التغير في الطاقة الصفر لكل جزيئة .

اذا كانت E_o هي التغير الطاقة للمول الواحد والذي يساوي $N\varepsilon_o$ حيث N يمثل عدد افوكادور ، فان المعادلة (11-57) تصبح :

$$Q_{E_o} = e^{-E_o/RT}\, Q \qquad \text{..........(11-67)}$$

ويأخذ لوغاريت هذه المعادلة نحصل على :

$$\ln Q_{E_o} = \ln Q - \frac{E_o}{RT} \qquad \text{..........(11-68)}$$

$$\frac{\partial \ln Q_{E_o}}{\partial T} = \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + \frac{E_o}{RT^2} \qquad \text{..........(11-69)}$$

ومن هذه المعادلات والأخذ بنظر الاعتبار دوال الطاقة المختلفة H ، G E ، و A ، فان من الممكن ملاحظة ان قيم هذه الدوال اعتماداً على الطاقة الصفر الجديدة ، ستكون E_0 لكل مول اكبر من تلك التي اخذت على اساس مستوى الصفر الاصلي .

9-11 فصل دوال التجزئة لدرجات الحرية المختلفة

لغرض حساب دوال التجزئة فانه من المناسب فصل طاقة الجزيئة الى مالايقل عن جزئين مستقلين ، احدهما ، الطاقة الانتقالية والذي يحسب بالاحداثيات ، عزوم مراكز الكتلة للجزيئة ، بينما الجزء الاخر يعتمد على كل درجات الحرية المتبقية ، اذا كان ε_t يمثل الطاقة الانتقالية للجزيئة في اية حالة و ε_i هي كل الطاقة المتبقية ، المستلمة على الدورانية ، الاهتزازية ، الالكترونية والاشكال النووية ، فان E سوف تكون :

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_i$$

ولذلك فان :

$$e^{-\varepsilon/kT} = e^{-\varepsilon_t/kT}\; e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{..........(11-70)}$$

ان دالة التجزئة الكاملة للجزيئة سوف تنقسم الى قسمين ، عدد الدوال الذاتية (الوزن الاحصائي) g للمنظومة سوف يكون مساوياً لحاصل ضرب الدوال الذاتية للاشكال المختلفة للطاقة ، لذا فان المعادلة (11-90) سوف تكون :

$$Q = \sum_t g_t \, e^{-\varepsilon_t/kT} \sum_i g_i \, e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{.........(11–71)}$$

$$Q = Q_t \, Q_i \qquad \text{.........(11–72)}$$

حيث Q_t و Q_i تكون .

$$Q_t = \sum_t e^{-\varepsilon_t/kT} \qquad \text{.........(11–73)}$$

$$Q_i = \sum_i g_i \, e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{.........(11–74)}$$

لان g_t وهي الوزن الاحصائي لحالة الطاقة الانتقالية تساوي الواحد الصحيح .

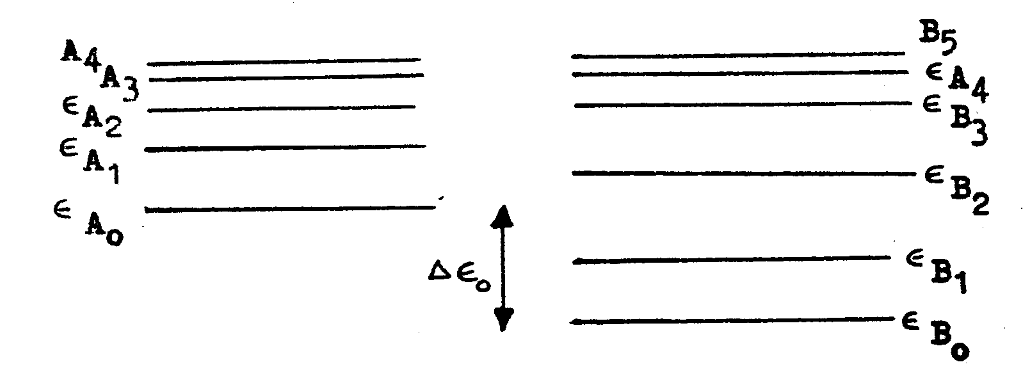
10-11 الطريقة النظرية لحساب ثابت التوازن :

بما ان الجزيئات تتوزع على مستويات طاقة مختلفة ، لذلك فان جزيئة معينة ربما تكون في اي من مستويات الطاقة هذه ، وبما ان التوازن يحدد او يعين اعتماداً على توزيع الجزيئات على هذه المستويات فكل مكونة من مكونات تفاعل ما في حالة توازن تكون لها مستويات طاقة خاصة بها . والمثال التالي يوضح ذلك :

$$A \leftrightarrow B$$

حيث A المادة المتفاعلة و B المادة الناتجة .

يوضح الشكل التالي مستويات طاقة الجزيئات A و B :



فالجزيئات A و B في المستوى الادنى من الطاقة لها فرق طاقي مقداره وفي هذه الحالة يكون التفاعل باعثاً للحرارة .

في حالة التوازن توزع الجزيئات نفسها بين كل مستويات الطاقة المتوفرة للمنظومة ، اي بين كل مستويات طاقة A وبين كل مستويات طاقة الجزيئة B . يعرف ثابت التوازن بأنه النسبة بين مجموع الجزيئات في مختلف مستويات الطاقة المتوفرة لـ B الى مجموع الجزيئات في مختلف مستويات الطاقة المتوفرة لـ A . فاذا كان N_{A_0} يمثل عدد الجزيئات من A في مستوى الطاقة الاولى ، و N_{A1} يمثل عدد الجزيئات في مستوى الطاقة الاول ، فان مجموع عدد الجزيئات N_A في مستويات الطاقة A هو :

$$N_A = N_{A_0} + N_{A_1} + N_{A_2} + \ldots \qquad \ldots\ldots\ldots (11-75)$$

$$N_A = N_{A_0} + N_{A_0} e^{-\varepsilon_{A_1}/kT} + N_{A_0} e^{-\varepsilon_{A_2}/kT} \qquad \ldots\ldots\ldots (11-76)$$

$$= N_{A_0} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_{A_i}/kT} \qquad \ldots\ldots\ldots (11-77)$$

وبنفس الطريقة يكون مجموع عدد الجزيئات N_B في مستويات الطاقة B .

$$N_B = N_{B_o} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_{B_i}/kT} \qquad \ldots\ldots\ldots (11-78)$$

وعند حجم ثابت

$$K_p = \frac{N_B}{N_A}$$

$$= \frac{N_{B_o} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_{B_i}/kT}}{N_{A_o} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_{A_i}/kT}} \qquad \ldots\ldots\ldots (11-79)$$

$$\frac{N_{B_o}}{N_{A_o}} = e^{-\Delta\varepsilon_o/kT} \qquad \ldots\ldots\ldots (11-80)$$

$$\therefore\ k_p = e^{-\Delta\varepsilon_o/kT} \frac{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_{B_i}/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_{A_i}/kT}} \qquad \ldots\ldots\ldots (11-81)$$

يمكن حساب ثابت التوازن K_p لاي تفاعل اذا عرفت مستويات الطاقة للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة وكذلك اذا عرفت $\Delta\varepsilon^o$. لو نقارن ثابت التوازن المعطى لهذه المعادلة مع ثابت التوازن الذي يعتمد على تغير الانثالبي وتغير الانتروبي :

$$k_p = e^{+\frac{\Delta S^o}{R}} \; e^{-\frac{\Delta H^o}{RT}}$$

فان العامل $e^{-\frac{\Delta\varepsilon_o}{kT}}$ سيمثل عامل تغير الانثالبي الذي يرجع الناتج B اذا كانت $\Delta\varepsilon^o$ سالبة وتقل اهمية هذا العامل كلما ترتفع درجة الحرارة. اما العامل الثاني الذي هو نسبة دوال التجزئة فهو يرجع ـــ الناتج اذا كانت مستويات الطاقة للناتج اوطأ من نظيرتها في المادة المتفاعلة. ويمكن اعتباراً هذا العامل بعامل الانتروبي او عامل الاحتمالية .

يمكن كتابة المعادلة (11-81) بدلالة دوال التجزئة الانتقالية والدورانية والاهتزازية والالكترونية للمواد الناتجة والمتفاعل بالشكل التالي :

$$k_p = \left(\frac{kT}{p}\right)^{\sum v_i} \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2 \sum v_i} \left(\prod_i m_i^{v_i}\right)^{3/2} \quad \text{..........} \quad (11\text{-}82)$$

$$\prod_i (q_{rot_i})^{v_i} \prod_i (q_{vib})^{v_i} \prod_i (q_{elec_i})^{v_i} e^{-\Delta\varepsilon_o/kT}$$

حيث يمثل المقدار

$$\left(\frac{kT}{p}\right)^{\sum v_i} \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2 \sum v_i} \left(\prod_i m_i^{v_i}\right)^{3/2}$$

دالة التجزئة للانتقال ، و P تمثل الضغط و m_i كتلة الجزيئة i و h ثابت بلانك اما الرمز $\prod_i$ فيمثل حاصل ضرب . اما v_i فتمثل المعامل الستوكيومتري في معادلة التفاعل .

اذا كانت المواد المتفاعلة والناتجة غير مثالية او سوائل فان قيمة K_p المحسوبة وفق المعادلة (11-102) لايمكن ان تجزء بصورة مضبوطة قيمة الضغط او الكسر المولي للمواد المتفاعل في مزيج التوازن . ان ثابت التوازن الدينمي الحراري يعبر عنه بدلالة الفعاليات التابعة للمواد الناتجة والمتفاعلة ـــ وهذه تعتمد على التأثيرات المتبادلة بين مكونات مزيج التفاعل ولذلك من الصعوبة بمكان معالجتها بصورة نظرية .

مثال (1) :

احسب درجة الحرارة التي عندها يكون 10% من جزيئات المنظومة موجودة في مستوى الطاقة الالكتروني الاول ، حيث الطاقة في هذا المستوى اكثر من الحالة الاساس :

$$\frac{n_i}{n} = \frac{e^{-\varepsilon_i/RT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/RT}} = \frac{e^{-\varepsilon_1/RT}}{e^{-\varepsilon_o/RT} + e^{-\varepsilon_1/RT}}$$

$$= \frac{1}{e^{E_1/RT} + 1}$$

$$0.1 = \frac{1}{e^{E_1/RT}}$$

$$0.1\ e^{\varepsilon_1/RT} + 0.1 = 1 \longrightarrow e^{\varepsilon_1/RT} = \frac{0.9}{0.1} = 9$$

$$\frac{\varepsilon_1}{RT} = \ln 9$$

$$T = \frac{\varepsilon_1}{R \ln 9} = \frac{400}{8.3 \ln 9} = 2200\ K$$

مثال (2) :

احسب قيمة الانتروبي بالطريقة الاحصائية لمادة CO الصلب عند درجة **الصفر** المطلق والناتج عن العشوائية في توزيع جزيئات CO . على فرض ان نصف الجزيئات، تأخذ الاتجاه CO والنصف الاخر يأخذ الاتجاه OC .

$$W = \frac{N!}{(N/2)!\ (N/2)!}$$

تقريب سترلنك

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\ln W = \ln N! - \ln \frac{N}{2}! - \ln \frac{N}{2}!$$

$$= N \ln N - N - 2 \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} + 2 \frac{N}{2}$$

$$\ln W = N \ln 2$$

$$S = k \ln W = k N \ln 2 = \frac{R}{N} N \ln 2$$

$$= 8.3 \times 2.3 \times 0.3$$

$$= 5.76$$

المصادر

1.S. Glasstone, Thermodynamics for chemists, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1947.

2. I. Klotz, Chemical Thermodynaics, W.A Benjamin, New York., 1964.

3-F. T. wall, Chemical Thermodynamics, 2nd. edition, W.H. Freeman, San Francisco, 1968.

4. J.G. Kirkwood and I. Oppenheim, Chemical Thermo - dynamics, McGraw - Hill, New York, 1961.

5. N. Lemis and M. Rendal, Thermodynamics, 2nd. ed. (revised by K. S. pitzer and L. Brewer), McGraw - Hill, New York, 1961.

6. S. H. Maron and J. B. Lando, Fundamentals of physical Chemistry, Macmillan publishing Co., Inc., New York, 1974.

7. E. J. Rosenbaum, physical Chemistry, Meredith corporation, New York, 1970.

8. P. W. Atkins, physical Chemistry, Oxford University press, Oxford, 1978.

9. B. H. Mahan, Elementary Chemical Thermodynamics, W A. Benjamin, Inc., New York, 1964.

10. E.B. Smith, Basic Chemical Thermodynamics, 2nd Edition, Claredon press, Oxford, 1977.

11. J.W. Moncrief and W. H. Jones, Elements of physical Chemistry, Addison - Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1977.

12. W. J. Moore, physical Chemistry, 5th. Edition, Longman Group Limited, London, 1972.

13. J. P. Bromberg, Physical Chemistry, Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1980.
14. G. I. Brown, Introduction to physical Chemistry, 3rd. Edition, Longman Group Limited, Essex, 1983.
15. F. Daniels and R. A. Alberty «Physical Chemistry» 4th edition, John wiley and Son, New York, 1975.

المصطلحات العلمية

A	
Adiabatic process	عملية كظمية
Adiabatic wall	جداً كظيم
Absolute tamperature	درجة الحرارة المطلقة
Activity	فعالية
Activity cofficient	معامل الفعالية
Anisotropic	متباين الخواص ــ غير منتظم الصدر
Amorphous	لابلوري
B	
Basic convention	اصطلاحات اساسية
Boundaries	حدود
Bond dissociation energy	طاقة تفكك الاصرة
Body centered cubic	مكعب مركزي الجسم
Bond enthalyp	انثالبية الاصرة
	C
Closed system	المنظومة المغلقة
Chemical composition	التركيب الكيمياوي
Chemical Equilibrium	توازن كيمياوي
Cyclic process	عملية دورية
Celsius scale	مقياس سلسيس
Calorimeter	مسعر

Criteria of chemical equilibria	معايير التوازن الكيمياوي
Chemical potential	الجهد الكيمياوي
Critical state	الحالة الحرجة
Compressibility ratio	النسبة الانضغاطية
Crystal lattic	التركيب البلوري
Crystal forms	الاشكال البلورية
Covalent bond	الاصرة التساهمية
Crystal	بلورة
Crystal angle	زوايا البلورة
Crystal faces	اوجه البلورة
Crystal growth	تنمية البلورة
Crystallograpgy	علم البلورات
Colligative properties	الخواص المترابطة

D

Dependent variables	متغيرات معتمدة
Dipole-dipole interaction	تجاذب ثنائيات الاقطاب
Diffraction	حيود
Depression in the freezing point	الانخفاض في درجة الانجماد
Degenerate states	حالات منحلة
Degree of freedom	درجات الحرية
Degenerate energy	طاقة منحلة
Dimer	ثنائي الجزيئة

E

Equilibrium state	حالة توازن
Extensive properties	خواص الاتساع
Electromotive force	القوة الدافعة الكهربائية
Endothermic reaction	تفاعل ممتص للحرارة

Exothermic reaction	تفاعل باعث للحرارة
Enthalpy of formation	انثالبية التكوين
Enthalpy of combuztion	انثالبية الاحتراق
Enthalpy of dilution	انثالبية التخفيف
Enthalpy of neutralization	انثالبية التعادل
Enthalpy of atomization	انثالبية التذرية
Entropy	انثروبي ــ اختلاج
Equation of state	معادلة الحالة
Entropy of vaporization	انثروبي التبخير
Entropy of mixing	انثروبي المزج ــ اختلاج المزج
Exact differential	تفاضل مضبوط
Elevation of boiling point	الارتفاع في درجة الغليان
Electrnic energy	الطاقة الالكترونية

F

First law of thermogynamic	القانون الاول للدينمية الحرارية
Falling sphere method	طريقة الكرة الساقطة
Face centered cubic	مكعب مركزي الوجه
Freezing point	درجة الانجماد
Fugacity	فيوكاسيتي ، ضغط فعال

G

Gibbs free energy	طاقة كبس الحرة
Gap saturation method	طريقة تشبع الغاز

H

Homogeneous	متجانس
Heterogeneous	غير متجانس
Heat capacity	السعة الحرارية

Helmholtz free energy	طاقة همهولتز الحرة
Hydrogen bond	اصرة هيدروجينية
Hexagonal	سداسي الأوجه
Heat of reaction	حرارة التفاعل
Heat of combustion	حرارة الاحتراق
Heat of mixing	حرارة المزج
Henrey law	قانون هنري

I

Interaction	تجاذب ، تآثر
Isolated system	المنطقة المعزولة
Independent variables	متغيرات مستقلة
Intensive properties	خواص الشدة
Isothermal process	عمليات ثابتة درجة الحرارة
Isochoric process	عمليات ثابتة الحجم
Isobaric process	عمليات ثابتة الضغط
Infinitismal	متناهي الصفر
Irreversible process	عملية لارجوعية
Indicator diagram	مخطط الدليل
Inexact differential	تفاضل غير مضبوط
Internal	الطاقة الداخلية
Inductive effect	عامل الحث
Isothermal compressibility	الانضغاط تحت درجة حرارة ثابتة
Isotropic	منتظم الصور ـــ منتظم الخواص
Intermolecular interaction	تجاذب بين جزيئي
Intramolecular interaction	تجاذب ضمن جزيئي
Ionic bond	آصرة آيونية
Isomorphous	بلورة متشابكة
Imperfection	البلورة الناقصة ـــ محبب البلورة

Indices	ادلة
Interface	سطح بيني
Ideal solution	محلول مثالي
Interaction forces	قوى تجاذب
Integral enthalyp of solution	الانثالبية التكاملية للمحلول

L

Lattice morphology	علم الاشكال البلورية
London forces	قوى لندن
Lattice plane	مستوى البلورة
Low of rectilinear	قانون استقامة الاقطار
Lattice projection	اسقاط البلورة
Lattice	شبكية
Lattice symmetry	تناظر البلورة
Liquid	سائل

M

mechanisim	اليه
Metalic lattice	بلورة فلزية
Macroscopic properties	الصفات العيانية
Microsopic properties	الصفات المجهرية
Mechanical equilibrium	توازن ميكانيكي
Molar heat capactity	السعة الحرارية المولارية
Monoclinic	احادي الميل
Maximum work	الشغل الاعظم
Mechanical equivalent of heat	المكافيء الميكانيكي للحرارة
Miller indices	ادلة ملر
Mole fraction	الكسور المولية
Maximum	النهاية العظمى

Monomer	احادية الجزيئة
Minimum	النهاية الدنيا
Natural processes	عمليات طبيعية
Nonspontaneous processes	عمليات لاتلقائية
Number of components	عدد المكونات
Negative deviation	حيود سالب

O

Orthorhombic	معيني
Osmotic pressure	الضغط الازموزي
Open system	منظومة مفتوحة
Oamosis	التنافذ
One component system	منظومة احادية التكوين

P

Phase	طور
Physical properties	الخواص الفيزيائية
Perpetual motion	الحركة الابدية
Partial molar quantities	الكميات المولارية الجزيئية
Partial molar volume	الحجم المولاري الجزيئي
Positive deviation	حيود موجب
Pattern	نمط
Point lattice	نقطة شبكية
Positive hole	ثقب موجب
Probability	احتمالية
Polarization	استقطابية
Probable distribution	التوزيع الاحتمالي
Polymer	متعدد الجزيئات
Phase equilibria	توازنات الاطوار

Polymorphism شكل بلوري متعدد
Phase rule قاعدة الاطوار
Partition function دالة التجزئة

R

Reversible processes عمليات رجوعية
Reduced temperature درجة الحرارة المختزلة
Reduced pressure الضغط المختزل
Reduced volume الحجم المختزل
Rault law قانون راؤولت
Reflection انعكاس
Real solution محلول حقيقي
Rotational energy الطاقة الدورانية

S

System منظومة
Surrounding محيط
State variables متغيرات الحالة
State function دوال الحالة
State equattion معادلة الحالة
Spontaneous processes العمليات التلقائية
Second law of thermodynamic القانون الثاني للدينمية الحرارية
Surface tension الشد السطحي
Solid state الحالة الصلبة
Scattering استطارة
Semi conductors شبه موصل
Solution محلول
Solute مذاب
Solvent مذيب
Statistical thermodynamic الدينمية الحراري الاحصائي

T

Thermodynamic	الدينمية الحرارية
Thermal equilibrium	توازن حراري
Thermodynamic process	عملية دينمية حرارية
Thermocouple	المزدوج الحراري
Third law of thermodynamic	القانون الثالث للدينمية الحراري
Tetrahedral	رباعي الوجوه
Translational energy	الطاقة الانتقالية

U

Unit cell	وحدة الخلية

V

Virtual work	الشغل الافتراضي
Vapor pressure	الضغط البخاري
Viscosity	لزوجة
Volatile substance	مادة طيارة
Vapor pressure	الضغط البخاري

W

Work	شغل

Z

Zero law of thermodynamic	القانون الصفر للدينمية الحراري

ملحق 1 : الحجوم المولارية للغازات في M^3 عند الظروف القياسية

Acetylene	0.022085	Ethylene	0.022246
Ammonia	0.022094	Helium	0.022396
Argon	0.022390	Hydrogen	0.022432
Carbon dioxide	0.022263	Methane	0.022377
Chlorine	0.022063	Nitrogen	0.022403
Ethane	0.022172	Oxygen	0.022392

ملحق 2 : توزيع السرع لجزيئات الغاز في 273.15 K

Gas	c(m S-1)	Gas	c(m S-1)
Ammonia	582.7	Helium	1204.0
Argon	380.8	Hydrogen	1692.0
Benzene	272.2	Mercury	170.0
Carbon monoxide	362.5	Methane	600.6
Chlorine	454.5	Nitrogen	454.2
Deuterium	1196.0	Water	566.5

ملحق 3. ثوابت فان ديرفال

Formula	Tc (K)	Pc (MPa)	10^6Vc (m^3 mol^{-1})	10^3a (m^6 Pa mol^{-2})	10^6 b (m^3 mol^{-1})
He	5.3	0.229	61.6	3.45	23.7
H_2	3.33	1.30	69.7	24.7	26.6
N_2	126.1	3.39	90.0	141	39.1
CO	134.0	3.51	90.0	151	39.9
O_2	154.3	5.04	74.4	138	31.8
C_2H_4	282.9	5.16	127.5	453	57.1
CO_2	304.2	7.38	94.2	364	42.7
NH_3	405.6	11.37	72.0	422	37.1
H_2O	647.2	22.06	55.44	553	30.5
Hg	1735.0	105.0	40.1	820	17.0

ملحق 4 : الطاقة الاهتزازية والتوزيع لـ Cl_2 في درجات الحرارة 300 و 1000 K

T (K)	Total vibrational energy ($J\ mol^{-1}$)	Level populations as percent of total[a] υ=0	υ=1	υ=2	υ=3	υ=4
300	3859	93	6	_	_	_
400	4390	87	11	1	_	_
500	5039	81	16	3	1	_
1000	7970	58	25	10	5	2

Round-off errors cause sums not exacty 100% Absence of an entry indicates a population les,s that 0.5%

ملحق 5 : السعة الحرارية للغازات عند ضغط $P^\circ = 101.32\ KP_a$

	Cp = a+ bT +cT2(Cp in JK-1 mol-1		
Gas	a	b ¥ 103	c ¥ 107
H_2	a	-0.836	20.1
O_2	25.72	12.98	-38.6
Cl_2	31.70	10.14	-2.72
Br_2	35.24	4.075	-14.9
N_2	27.30	5.23	-0.04
CO	26.86	6.97	-8.20
HCl	28.17	1.82	15.5
HBr	27.52	4.00	6.61
H_2O	30.36	9.61	11.8
CO_2	26.00	43.5	-148.3
Benzene	-1.17	326.0	-1100
n-Hexane	30.60	438.9	-1355
CH_4	14.15	75.5	-180

ملحق 6: انثالبية الأواصر $(KJ\ mol^{-1})$

	A	Si	I	Br	Cl	F	O	N	C	H
H	339	339	299	366	432	563	463	391	413	436
C	290	290	240	276	328	441	351	292	348	
N					200	270		161		
O		369			203	185	139			
F		541	258	237	254	153				
Cl	250	359	210	219	243					
I		213	151	193						
Si	227	177								
S	213									

ملحق 7 : الضغط البخاري للسوائل $\ln P(P_a) = A - B/T - C \ln T$

Liquid	A	B	C	Lquid	A	B	C
Ar	37.27	1.147	2.814	CH_4	39.36	1.378	3.283
Na	31.23	13.290	1.178	CH_3Cl	55.59	3.917	5.133
K	31.56	10.980	1.37	$CHCl_3$	49.32	5.019	3.916
Zn	32.53	15.360	1.127	CF_4	28.73	1.687	1.132
Hg	29.19	7.710	0.840	CCl_4	50.88	5.856	5.669
Pb	32.76	25.100	1.05	CS_2	41.56	4.247	2.90
N_2	34.99	861	2.833	C_2H_4	45.12	2.328	3.865
O_2	39.25	1.147	3.334	C_2H_6	42.09	2.430	3.332
Cl_2	41.71	3.258	3.017	$(CF_3)_2CO$	49.93	5.074	3.966
Br_2	40.88	4.603	2.661	C_4H_{10}	50.67	3.982	4.376
HCN	30.41	3.687	1.148	CH_3OH	56.55	6.128	4.634
H_2O	60.32	6.851	5.138	C_6H_6	52.84	5.501	4.779
NH_3	45.70	3.714	3.406	$(CH_3)_3N$	74.20	4.933	7.978

8 : تعاريف للمحاليل

Name	Symbol	Definition	Usual SI unit
Molality	m	Amount of solute inunit mass of solvent	mol kg^{-1}
Concentration	c	Amount of solute in unit volume of solution	mol dm^{-3}
Volume molality	m̀	Amount of solute in unit volume of solvent	mol dm^{-3}
[Mass] percent	%	Mass of solute in 100 unit masses of solution	Dimensionless
Mole fraction	X_A	Amount of component A divided components	Dimensionless

ملحق 9 : الضغط الازموزي لمحلول السكروز في الماء عند 20°C

Molality, m (mol kg^{-1})	Concentration, c (mol dm^{-3})	Observed osmotic pressure (kPa)	Calculated osmotic pressure (k Pa)		
			Eq.(9.36)	Eq.(9.40)	Eq.(9.38)
0.1	0.098	262	239	243	247
0.2	0.192	513	469	487	553
0.3	0.282	771	689	731	792
0.4	0.370	1027	902	975	1035
0.5	0.453	1292	1100	1220	1279
0.6	0.533	1559	1300	1460	1520
0.7	0.610	1837	1490	1700	1760
0.8	0.685	2119	1670	1945	2003
0.9	0.757	2403	1840	2190	2244
1.0	0.825	2693	2010	2430	2480

ملحق 10 : فعالية الماء ومحلول السكروز في محاليلها عند 323.2 K

Water			Sucrose	
Mole fraction X_A	Vapor pressure (kPa)	Activity a_A	Mole fraction X_B	Activity a_B
1.0000	12.333	1.0000	0.0000	0.0000
0.9940	12.258	0.9939	0.0060	0.0060
0.9864	12.252	0.9934	0.0136	0.0136
0.9826	12.085	0.9799	0.0174	0.0197
0.9762	11.959	0.9697	0.0238	0.0302
0.9665	11.863	0.9619	0.0335	0.0481
0.9559	11.688	0.9477	0.0441	0.0716
0.9439	11.468	0.9299	0.0561	0.1037
0.9323	11.153	0.9043	0.0677	0.1390
0.9098	10.801	0.8758	0.0902	0.2190
0.8911	10.539	0.8545	0.1089	0.3045

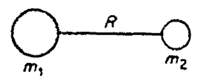
ملحق 11 : الفعالية المولارية لبعض الحوامض الامينية في 298 15 K

Compound	Molality,m					
	0.2	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0
Glycine	0.961	0.944	0.913	0.854	1.5 .	0.782
Alanine	1.005	1.007	1.012	1.024	1.027	_
Threonine	0.989	0.984	0.975	0.959	0.951	0.944
Proline	1.019	1.028	1.048	1.097	1.149	1.205
e-Aminocaproic acid	0.971	_	0.951	0.942	1.002	1.072
Glycylglycine	0.912	0.879	0.828	0.745	0.697	_
Glycylalanine	0.935	0.912	0.883	0.855	_	_

ملحق 12 : بعض القيم الدينمية الحرارية للمواد

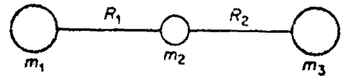
Substance	Normal melting point (K)	Enthalpy of melting ($kJmol^{-1}$)	Entropy of melting (JK^{-1} mol^{-1})	Normal boiling point (K)	Enthalpy of vaporization ($kJmol^{-1}$)	Entropy of vaporization (JK^{-1} mol^{-1})
Hg	234	2.43	10.4	1165	64.9	103
K	336	2.43	7.20	1047	91.6	87.5
Na	371	2.64	7.11	1165	103	88.3
Al	932	10.7	11.4	2740	283	103
Ag	1234	11.3	9.16	2485	290	117
Fe	1802	14.9	8.24	3273	404	123
Pi	2028	22.3	11.0	4100	523	128
NaCl	1073	30.2	28.1	1686	766	454
KCl	1043	26.8	25.7	1500	690	460
H_2	14	0.12	8.4	20.7	0.92	44.4
Ar	83	1.17	14.1	87.5	7.87	89.9
C_2H_5OH	156	4.60	29.7	351.7	43.5	124
NH_3	198	7.70	38.9	240	29.9	125
H_2O	273	5.98	22.0	373	47.3	126.8
C_6H_6	278	9.83	35.4	353.3	34.7	98.2

1. Diatomic



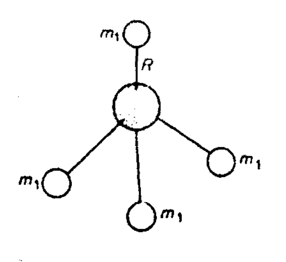
$$I = \mu R^2 \qquad \mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$$

2. Linear triatomic



$$I = \frac{m_1 m_3 (R_1 + R_2)^2 + m_2 (m_1 R_1^2 + m_3 R_2^2)}{m_1 + m_2 + m_3}$$

3. Spherical tops



$$I = \frac{8}{3} m_1 R^2$$

$$I = 4 m_1 R^2$$

4. Symmetric tops

$$I_\perp = m_2 R_1^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_2}{m}(m_1 + m_3) R_1^2 (1 + 2\cos\theta) + \frac{m_3}{m} R_2 \left[(3m_2 + m_1) R_2 + 6 m_2 R_1 \left(\frac{1 + 2\cos\theta}{3}\right)^{1/2}\right]$$

$$m = m_1 + 3m_2 + m_3$$

$$I_{\parallel} = 2 m_2 R_1^2 (1 - \cos\theta)$$

$$I_\perp = 2 m_2 R_1^2 + 2 m_3 R_2^2$$

$$I_{\parallel} = 4 m_2 R_1^2$$

ملحق 14 : الدوال الدينمية الحرارية المولارية للهزاز التوافقي (وحدات الطاقة $J\ mol^{-1}$)

$x=\frac{h\nu}{kT}$	Cv	$\frac{U-U_0}{T}$	$\frac{-(G-U_0)}{T}$	$x=\frac{h\nu}{kT}$	Cv	$\frac{U-U_0}{T}$	$\frac{-(G-U_0)}{T}$
0.10	8.305	7.912	19.56	1.70	6.573	3.159	1.677
0.15	8.297	7.707	16.39	1.80	6.393	2.958	1.502
0.20	8.289	7.510	14.20	1.90	6.209	2.778	1.347
0.25	8.272	7.318	12.55	2.00	6.021	2.603	1.209
0.30	8.251	7.130	11.23	2.20	5.640	2.279	0.976
0.35	8.230	6.945	10.14	2.40	5.255	1.991	0.7907
0.40	8.205	6.761	9.230	2.60	4.870	1.734	0.6418
0.45	8.176	6.586	8.439	2.80	4.494	1.507	0.5213
0.50	8.142	6.410	7.753	3.00	4.125	1.307	0.4246
0.60	8.071	6.067	6.615	3.50	3.270	0.9062	0.2552
0.70	7.983	5.740	5.708	4.00	2.528	0.6204	0.1535
0.80	7.883	5.427	4.962	4.50	1.913	0.4204	0.0933
0.90	7.774	5.125	4.339	5.00	1.420	0.2920	0.0556
1.00	7.657	4.841	3.816	5.50	1.036	0.1878	0.0338
1.10	7.523	4.565	3.366	6.00	0.7455	0.1238	0.0209
1.20	7.385	4.301	2.982	6.50	0.5296	0.0815	0.0125
1.30	7.234	4.049	2.645	7.00	0.3723	0.0531	0.0075
1.40	7.079	3.810	2.355	8.00	0.1786	0.0221	0.0025
1.60	6.745	3.365	1.875	10.00	0.0832	0.0092	0.0016

ملحق 15 : درجات الحرارة الدورانية والاهتزازية المميزة

Molecule	$\Theta_r(K)$	$\Theta_r(K)$	Molecule	$\Theta_r(K)$	$\Theta_r(K)$
H_2	85.3	6215	N_2	2.88	3374
D_2	42.7	4394	O_2	2.07	2256
Cl_2	0.351	808	HCl	15.02	4227
Br_2	0.116	463	HBr	12.02	3787
I_2	0.0537	308	HI	9.06	3266